

DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMAS PARA CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS EM SISTEMAS DE ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

ELOISA APARECIDA MOCHEUTI KRONKA

Orientador: Prof. Dr. HENRIQUE BERGAMIN F^º

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de concentração: "Energia Nuclear na Agricultura".

**PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Abril - 1988**

Ao meu marido,
João Francisco
e nosso filho, Danilo
com muito carinho,

DEDICO

AGRADECIMENTO ESPECIAL

- .Ao amigo dos momentos felizes e infelizes,
- .Ao professor que ensina ciência e vida,
- .Aquele que é "gente" acima de qualquer coisa,
- .Ao mestre,

BOAVENTURA FREIRE DOS REIS.

AGRADECIMENTOS

- A meus pais, irmãs e irmão, que mesmo à distância nunca deixaram de me compreender e me apoiar.

- Ao Dr. Henrique Bergamin F'o. pela orientação.

- A FAPESP pela bolsa concedida.

- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), pela oportunidade oferecida.

- Aos pesquisadores da seção de Química Analítica do CENA, Francisco J. Krug, Maria Fernanda Giné, Elias A.G. Zagatto, Antonio O. Jacintho, e José Roberto Ferreira, pela ajuda, estímulo e orientação.

- Aos técnicos do laboratório da seção de Química Analítica do CENA, Iolanda Ap. Rufini, Sheila R. Perdigão Rubini, Ap. de Fátima Patreze e Valdemir Ap. de Barros, pelo carinho, amizade e ajuda prestada em todos os momentos.

- Aos colegas, Marcos A. Z. Arruda, Sandra M.B. Brienza, Max Mesquita, Ivanildo de Mattos, Vania Ap. Sass e Telma Blanco pela amizade e preocupações divididas.

- As secretárias Claudia Correia e Roberta Parsia, pela ajuda e carinhosa atenção.

- Aos amigos da seção de Hidrologia e Isótopos Estáveis, pela amizade e pelos momentos de alegria que juntos dividimos.

INDICE

	página
Resumo.....	.VIII
Summary.....	.X
1 - Introdução.....	01
2 - Revisão bibliográfica.....	04
3 - Estrutura física do microcomputador (hardware)	11
4 - Desenvolvimento do "software" para controle e aquisição de dados.....	18
4.1 - Listagem do programa e descrição das subrotinas.....	26
5 - Material.....	52
5.1 - Instrumentos e acessórios.....	52
5.2 - Reagentes e soluções.....	53
5.2.1 - Para determinação de SO ₄ em digeridos de material vegetal.....	53
5.2.2 - Para determinação de NO ₃ em águas naturais.....	53
5.2.3 - Para determinação de Cl em águas naturais.....	54
5.2.4 - Para determinação de Na em águas naturais.....	54
5.2.5 - Para determinação de K em digeridos de material vegetal.....	54
6 - Aplicação em sistemas de análise química por injeção em fluxo.....	55
7 - Resultados e discussão.....	60
8 - Conclusão.....	67
9 - Bibliografia.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela	pagina
I - Parâmetros de controle.....	22
II - Comparação entre as leituras do micro-computador e do registrador potenc. para verificar a estabilidade ao longo do tempo.....	62
III - Comparação dos resultados entre leituras do microcomp. e do registrador potenc. na determinação de Na em águas naturais.....	64
IV - Comparação dos resultados entre leituras do microcomp. e do registrador potenc. na determinação de SO ₄ em digeridos de material vegetal.....	64
V - Comparação dos resultados entre leituras do microcomp. e do registrador potenc. na determinação de K em digeridos de material vegetal.....	65
VI - Comparação dos resultados entre leituras do microcomp. e do registrador potenc. na determinação de NO ₃ em águas naturais.....	65
VII - Comparação dos resultados entre leituras do microcomp. e do registrador potenc. na determinação de Cl em águas naturais.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura	página
1 - Diagrama de blocos do microcomputador - SACI.....	12
2 - Esquema do detector de pico.....	16
3 - Esquema da interface de controle do injetor e do detector de pico.....	17
4 - Diagrama do injetor-comutador.....	20
5 - Algoritmo do programa de aquisição de dados.....	23
6 - Diagrama de fluxo para determinação de NO ₃ em águas naturais.....	56
7 - Diagrama de fluxo para determinação de SO ₄ em digeridos de material vegetal.....	57
8 - Diagrama de fluxo para determinação de K em digeridos de material vegetal e Na em águas naturais.....	58
9 - Diagrama de fluxo para determinação de Cl em águas naturais.....	59

DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMAS PARA CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS EM SISTEMA DE ANALISE QUIMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTINUO.

Eloisa Aparecida Mocheuti Kronka

Henrique Bergamin Filho
- orientador -

RESUMO

Foi desenvolvido um programa para controle e aquisição de dados em sistemas de análises química por injeção em fluxo contínuo. O programa tem 1360 " bytes" de extensão, e roda em um microcomputador desenvolvido na seção de química analítica do CENA, e foi escrito em "assembler" do microprocessador 8085, que é a CPU do microcomputador.

O programa em questão, leva o microcomputador a executar todas as etapas do processo de análise química por injeção em fluxo, isto é, faz a amostragem e inserção da amostra no percurso analítico, e a leitura do máximo do sinal gerado pelo detector. Repete esta operação o número de vezes programadas por amostra. Além disso, possui meios para verificar a reprodutibilidade das medidas e avisar o operador

para trocar de amostra, ou verificar um possível defeito no sistema.

Os resultados obtidos na determinação de 05 espécies químicas apresentam uma concordância melhor que 99%, em relação aos resultados obtidos empregando registrador potenciométrico.

DEVELOPMENT OF PROGRAMS FOR DATA ACQUISITION AND CONTROL FOR
A FLOW INJECTION SYSTEM

Eloisa Aparecida Mcheuti Kronka

Henrique Bergamin Fo.
- adviser -

SUMMARY

A software for system control and data acquisition and applicable to flow injection analysis was developed. It is 1360 bytes length and is runned in a microcomputer designed in the Analytical Chemistry Section of CENA. Therefore, it was written in assembler for the 8085 microprocessor which constituted the CPU of the microcomputer.

This program leads the microcomputer to execute all the steps involved in flow injection analysis including sampling, sample injection and reading of the maximum analytical signal which is generated by the detector. This cycle can be repeated at will, according to the operating parameters. Also, with this program, the measurement reproducibility is continuously verified so that sample replacement is done in a safe way; in addition,

any system trouble be readily detected.

The analytical results obtained in the determinations of 05 chemical species with the proposed procedure are in agreement with those obtained by usual flow injection analysis employing recorded peak heights as the measurement basis.

1 - INTRODUÇÃO

A análise química por injeção em fluxo contínuo, FIA* (RUZICKA e HANSEN, 1975) baseia-se na introdução de uma amostra líquida em um fluido carregador. A medida que a amostra é transportada pelo carregador em direção ao detector, sofre um processo de dispersão, gerando um gradiente de concentração, o qual varia ponto a ponto no percurso analítico. (VALCARCEL e CASTRO, 1984). A detecção da espécie de interesse é feita com a amostra em movimento em relação ao detector, e devido à dispersão, o sinal produzido não alcança um estado estacionário para leitura, sendo necessário monitorá-lo com um registrador potenciométrico.

As alturas dos picos traçados, são

*Do inglês: flow injection analysis

proporcionais as concentrações das espécies químicas determinadas. Para se calcular as concentrações, é necessário medir-se as alturas dos picos manualmente. Esta etapa, além de ser morosa, é sujeita a erros sistemáticos de medida, o que prejudica a precisão dos resultados.

Com o objetivo de abolir do processo de análise a etapa de medição manual dos picos, foi desenvolvido na Seção de Química Analítica do CENA um microcomputador dedicado para fazer controle e aquisição de dados nos sistemas de análise química em fluxo contínuo.

Embora o "hardware" desse microcomputador tenha sido elaborado com uma função específica, é necessário também um "software" apropriado. O desempenho de um computador será tanto mais eficiente quanto melhor elaborado o "software" que o controla. Assim, levando-se em consideração o "hardware" do microcomputador em questão, e as tarefas que se pretendem executar, desenvolveu-se o programa ("software") por meio do qual o microcomputador executa todas as etapas envolvidas na análise química em fluxo contínuo.

Tomou-se o cuidado de se fazer um programa que seguisse a mesma sequência do processo manual. Para tanto, o operador entra, via teclado, com os parâmetros de controle do programa, que são; o tempo de amostragem, o tempo de inserção da amostra no carregador, o número de repetições e o erro máximo aceitável entre leituras da mesma amostra. Isto possibilita que o mesmo "software" seja empregado na

determinação de diferentes espécies químicas.

Também não há necessidade de o operador ter conhecimento de "software" ou "hardware", para trabalhar com o microcomputador, pois basta introduzir os parâmetros de controle, que são específicos para cada método analítico, e inicializar o microcomputador, para que ele assuma o controle de todas as etapas envolvidas na análise química por injeção em fluxo contínuo.

2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Um novo conceito em automação analítica foi proposto em 1975 por RUZICKA e HANSEN, e em 1976 por STEWART et alii, o qual deu origem aos sistemas de análise por injeção em fluxo, (FIA).

Mais tarde, STEWART (1981), definiu o sistema FIA como sendo um processo analítico automático ou semiautomático tendo como fundamento a inserção sequencial de volumes de soluções de amostras em um fluido não segmentado por gás, dirigido continuamente para um sensor, onde o analito de interesse é detectado.

Na proposta original de RUZICKA e HANSEN (1975), a amostra era injetada no reagente, o qual atuava como carregador. Em consequência disso, a mistura da amostra com o reagente se dava exclusivamente por dispersão, necessitando portanto de um percurso analítico longo, o que

prejudicava o limite de detecção do sistema.

BERGAMIN et alii (1978a), propuseram o conceito de confluência, no qual, o carregador da amostra é uma solução inerte com relação a amostra, e o reagente é adicionado por confluência. Assim, cada elemento de volume da amostra recebe a mesma quantidade de reagente, e a mistura ocorre imediatamente, não sendo necessário um percurso analítico muito longo. Isto melhorou sensivelmente o limite de detecção das espécies químicas, tais como; fosfato, nitrogênio, cloreto, nitrito e sulfato. KRUG et alii (1977), BERGAMIN et alii (1980).

Até então, a introdução da amostra no percurso analítico, era feito com injetor de seringa, mas apresentavam duas dificuldades; uma era a dificuldade de acertar o volume das amostras nas seringas, outra era a perturbação que a introdução da amostra causava ao ser introduzida no percurso analítico. Ainda em 1978b, BERGAMIN et alii, desenvolveram o injetor-comutador, que dispensava o emprego das seringas e introduzia a amostra no percurso analítico, através da inserção de uma alça de amostragem.

Tanto na proposta original de RUZICKA e HANSEN (1975) como na expansão dessa idéia proposta por BERGAMIN et alii (1978a), o reagente é bombeado continuamente, sendo consumido também na ausência da amostra. Com o advento do injetor-comutador, surgiu a possibilidade do reagente também ser injetado simultaneamente com a amostra. Assim BERGAMIN et alii (1978c), desenvolveram o sistema de análise química por injeção em fluxo com zonas coalescentes (merging zones).

No FIA a amostra está sempre em movimento, portanto processos com reações químicas lentas, necessitam de um percurso analítico longo, causando um aumento na impedância do sistema, o que as vezes provocam vazamentos nas conexões. Para evitar tais problemas, RUZICKA e HANSEN (1979), propuseram o "stopped flow". Neste caso, a bomba peristáltica era desligada por um intervalo de tempo, suficiente para a evolução da reação química, após o que, a bomba era religada.

Para eliminar a necessidade de desligar a bomba peristáltica periodicamente, KRUG et alii (1983), elaboraram um diagrama de fluxo (zone trapping), no qual, a bobina de reação é comutada para fora do percurso analítico, no instante que a amostra está passando através dela. Permanece nesta posição até que a reação se desenvolva, após o que, é comutada de volta à posição original.

Quando a amostra é introduzida no carregador, ela dispersa-se através do mesmo, a medida em que é transportada para o detector resultando numa atenuação do sinal. Esta atenuação aumenta com o percurso analítico e com a diminuição do volume injetado. Esta característica, é aproveitada para analisar amostras muito concentradas, sem no entanto, precisar diluí-las manualmente. Entretanto, o volume da amostra não pode ser diminuído indefinidamente. Dependendo da concentração da amostra, há casos em que o menor volume possível, ainda produz um sinal fora da faixa operacional do

instrumento de detecção. Neste caso, o aumento do percurso analítico não é eficiente na atenuação do sinal (RUZICKA e HANSEN, 1981).

A zona de distribuição da amostra no carregador, apresenta concentração distinta em cada ponto. Assim, amostrando-se uma fração da zona de distribuição e introduzindo-a em um segundo carregador, tem-se a repetição do processo inicial de dispersão, e a atenuação final será o resultado do que ocorreu nas 2 etapas. Em 1981 REIS et alli, propuseram um sistema FIA, (sampling zone), que realiza este processo, empregando um injetor-comutador com 2 seções de comutação. A definição do tempo de permanência do injetor em cada posição, é feita através de um controle eletrônico, e possibilita selecionar qualquer fração da amostra dispersa no carregador.

Etapas de separação e/ou pré-concentração foram incorporadas ao FIA. ZAGATTO et alli (1979), introduziram a destilação isotérmica, BERGAMIN et alli (1978), e KARLBERG e THELANDER (1978) a extração por solvente, e BERGAMIN et alli (1980) a concentração em resina de troca iônica.

A adição padrão é um processo usual em química analítica. É muito utilizada para eliminar interferências, sendo que a dificuldade de implementá-la em análises de rotina é a necessidade de preparar uma série de padrões e adicioná-los nas amostras. Então, empregando o processo "sampling zone", descrito anteriormente, GINE et alli (1983) e ARAÚJO et alli (1985), demonstraram a possibilidade de

implementar a adição padrão em análises de rotina com FIA, utilizando apenas uma solução padrão. No processo de adição, as demais concentrações necessárias são geradas "on line", a partir do padrão inicial.

O desenvolvimento da informática, tem levado os laboratórios químicos a um avanço contínuo na automação dos procedimentos analíticos. SKINNER (1972) disse que, "no final dos anos 70 os laboratórios químicos estariam irremediavelmente perdidos sem o emprego de computadores". Esta era uma previsão um tanto exagerada, porém não se pode negar que, o emprego de computador no laboratório químico, contribui muito para facilitar o trabalho e melhorar a qualidade dos resultados.

Muitas das variáveis envolvidas nos processos químicos cada vez mais tem sido controladas por computadores. BIBBERO (1977) relaciona as propriedades físicas, tais como; temperatura, pressão, vazão de reagentes e gases etc., dentre as mais importantes a serem controladas. Associado ao controle das variáveis, vem a aquisição de dados, e as diversas áreas, tais como; titulações potenciométricas, MARTIN e FREISER (1979), SAM BEN YAAKOV et alii (1982), cromatografia, H.C.SMIT et alii (1981), BOND e JONES (1983), desenvolveram microcomputadores dedicados, de baixo custo e fácil construção. Talvez estes fatos, associados à versatilidade que o microcomputador oferece explique o sucesso que esta forma de automação alcançou nos últimos anos.

O microcomputador tem sido utilizado no estudo de cinética de reações, visto que, ele facilita o controle da temperatura, do tempo e da adição de reagentes no sistema. BONNELL e DEFREESE (1982) monitoraram uma grande variedade de sistemas químicos, cuja determinação é baseada na cinética das reações. DAVID e FOYT (1981), baseados em sistemas cinéticos desenvolveram um processo para controle de instrumentação, para determinações rápidas.

Também tem sido publicado trabalhos demonstrando o emprego de microcomputadores na espectrometria de absorção atômica. (McDONALD e NEIL, 1982, K. LUM et alii 1983). Principalmente na absorção atômica com forno de grafite, (GUEVREMONT et alii, 1983), o uso de microcomputador é muito importante, devido às variáveis que se controla no forno: temperatura, fluxo de gás, adição da amostra e aquisição dos dados.

Em sistemas FIA tem sido empregado computadores para controlar as variáveis: temperatura, tempo de injeção, vazão de reagentes e percurso analítico, melhorando substancialmente o desempenho do sistema. Um dos trabalhos pioneiros empregando microcomputador foi apresentado por STEWART et alii (1980). Utilizando um microprocessador 8048 da Intel, desenvolveu um sistema dedicado para fazer o controle e aquisição de dados. Segundo o autor, o sistema apresentava limitações quanto a imunidade à ruído, bem como quanto ao desempenho do "software", pois foi empregado uma CPU de poucos recursos.

STIEG e NIEMAN (1980), utilizaram um

microcomputador para fazer diluições controladas "on line" em sistemas cinéticos com "stopped flow". Um sistema semelhante, foi empregado por KOUPPARIS et alii (1982), na determinação de nitrato em águas naturais. M.TROJANOWICZ et alii (1986), propuseram um microcomputador baseado no microprocessador 8080 da Intel para o controle e aquisição de dados em um sistema FIA, na determinação catalítica de molibdênio, com detecção biamperométrica.

Observa-se que existe pouca literatura sobre o emprego de microcomputador em sistema FIA, embora este processo tenha experimentado na última década uma grande evolução, tanto na concepção dos diagramas de fluxo quanto no universo de aplicações. Porém, o emprego da informática se reduz a poucos artigos, nos quais, pouca informação é dada, tanto no desenvolvimento do "hardware" quanto no "software" empregado.

3 - ESTRUTURA FISICA DO MICROCOMPUTADOR (HARDWARE)

O objetivo deste capítulo é dar uma idéia básica da estrutura física do microcomputador, de modo que facilite o entendimento do programa de controle e aquisição de dados apresentado e discutido no próximo capítulo.

Para se desenvolver programas para máquina de controle e aquisição de dados, é necessário o conhecimento da estrutura física do microcomputador, isto porque será necessário acessar portas, linhas de endereços, armazenar dados em memórias, enfim, controlar todos os periféricos que compõem o sistema.

Este capítulo dedica-se à descrição do "hardware" e as características básicas de cada um de seus módulos. O microcomputador cujo diagrama de blocos é mostrado na fig. 1, é baseado na CPU* 8085 da Intel. Essa CPU

*do ingles: central processing unit

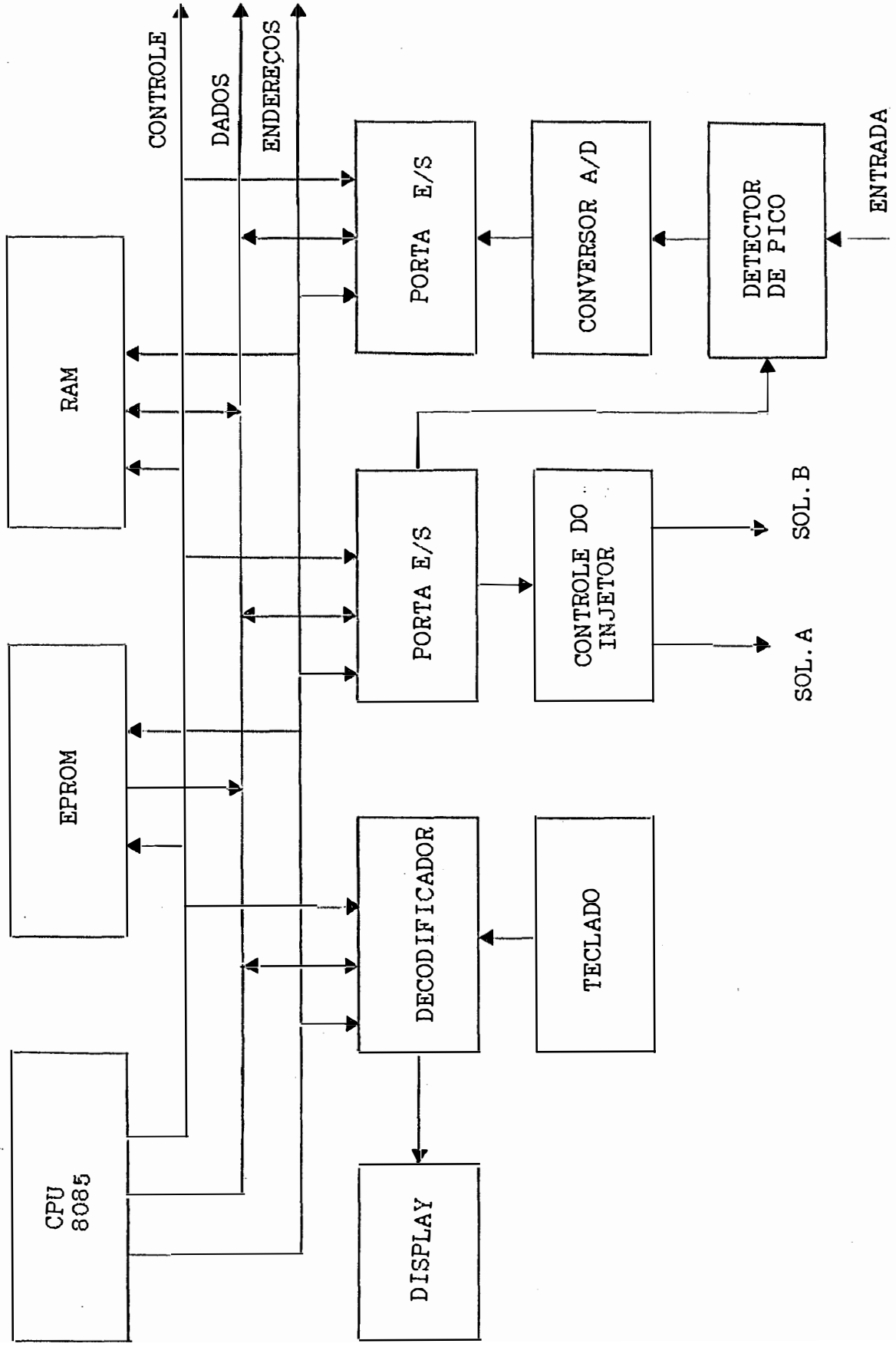


Fig. 1 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO MICROCOMPUTADOR - SACI

possui 16 linhas de endereços, podendo portanto, endereçar 2 exp 16 componentes distintos (memórias, portas etc.). Tem uma palavra de máquina de 8 bits de comprimento, que corresponde a 2 dígitos hexadecimais. Também possui internamente 7 registros de 8 bits, identificados pelas letras A, B, C, D, E, H e L, com os quais executa todas as operações. As operações lógicas e matemáticas, bem como a maioria das operações de movimentação de dados, são feitas por meio do registro A, também chamado de acumulador. Os registros BC, DE e HL, podem trabalhar juntos, formando registros de 16 bits, possuindo a CPU instruções específicas para estas configurações. Compõe também a estrutura interna da CPU, 2 registros de 16 bits, com funções distintas. O PC* (apontador de programa), sempre aponta o endereço da próxima instrução a ser executada pela CPU. O SP** (apontador de pilha), aponta memórias de reserva, as quais, são usadas pela CPU na execução de subrotinas, ou pelo programador, para salvar informações durante a execução do programa. Assim o programador deve sempre endereça-lo no início do programa, em um espaço de memória RAM*** reservado para este fim.

Completa a estrutura interna da CPU os 5 registros de 1 bit, chamados "flags" que são; Z - bit zero, Cy - carry bit, CA - auxiliar carry, P - paridade e M -

 *do ingles:program counter
 **do ingles:steak pointer
 ***do ingles:randon access memory

menos. O estado lógico (um ou zero) desses registros dão informação sobre a última operação que a CPU executou, o que é importante para o programador nas tomadas de decisões.

A comunicação entre o operador e o microcomputador, é feita por meio do teclado e do "display". O "display" é formado por 6 dígitos de LEDs*. O teclado possui os dígitos de 0 a 9 e as letras A, B, C, D, E, e F que formam a base hexadecimal, que é o código interpretado pelo sistema operacional (monitor residente). Possui também 6 teclas programadas que representam funções codificadas no sistema monitor.

O programa monitor tem 2k "bytes" de extensão em memória EPROM** e localiza-se a partir do endereço 0000H. O programa desenvolvido para controle e aquisição de dados tem 1360 "bytes" de comprimento e está também gravado em memória EPROM e localiza-se a partir do endereço 0800H. Completa o microcomputador 4K "bytes" de memórias de dados (RAM), localizadas a partir do endereço 3000H, 3 portas programáveis de E/S, uma interface A/D e uma interface para controle do comutador.

A interface A/D é composta por uma porta de comunicação paralela, por um conversor A/D e por um detector de pico, e esta localizada nos endereços 80-83H. O conversor A/D tem resolução de décimos de mV, executa 3 conversões por segundo, e foi ajustado para fundo de escala de + ou - 200mV.

 *do ingles:light emitter diode
 **do ingles:erasable programable read only memory

Um detector de pico (peak holder), fig. 2, que tem a função de reter o máximo do sinal gerado, compõe a interface A/D, desde que, em sistemas FIA, a altura máxima do pico gerado pelo detector é o parâmetro de interesse de medida. Este máximo é digitalizado pelo conversor A/D e lido pelo microcomputador através das portas de E/S.

O microcomputador executa a comutação do injetor, da posição de amostragem para a posição de inserção, através da interface de controle (fig.3), que é formada por uma porta programável, um transistor e um relê para cada solenóide. Está localizada a partir dos endereços 20 e 21H.

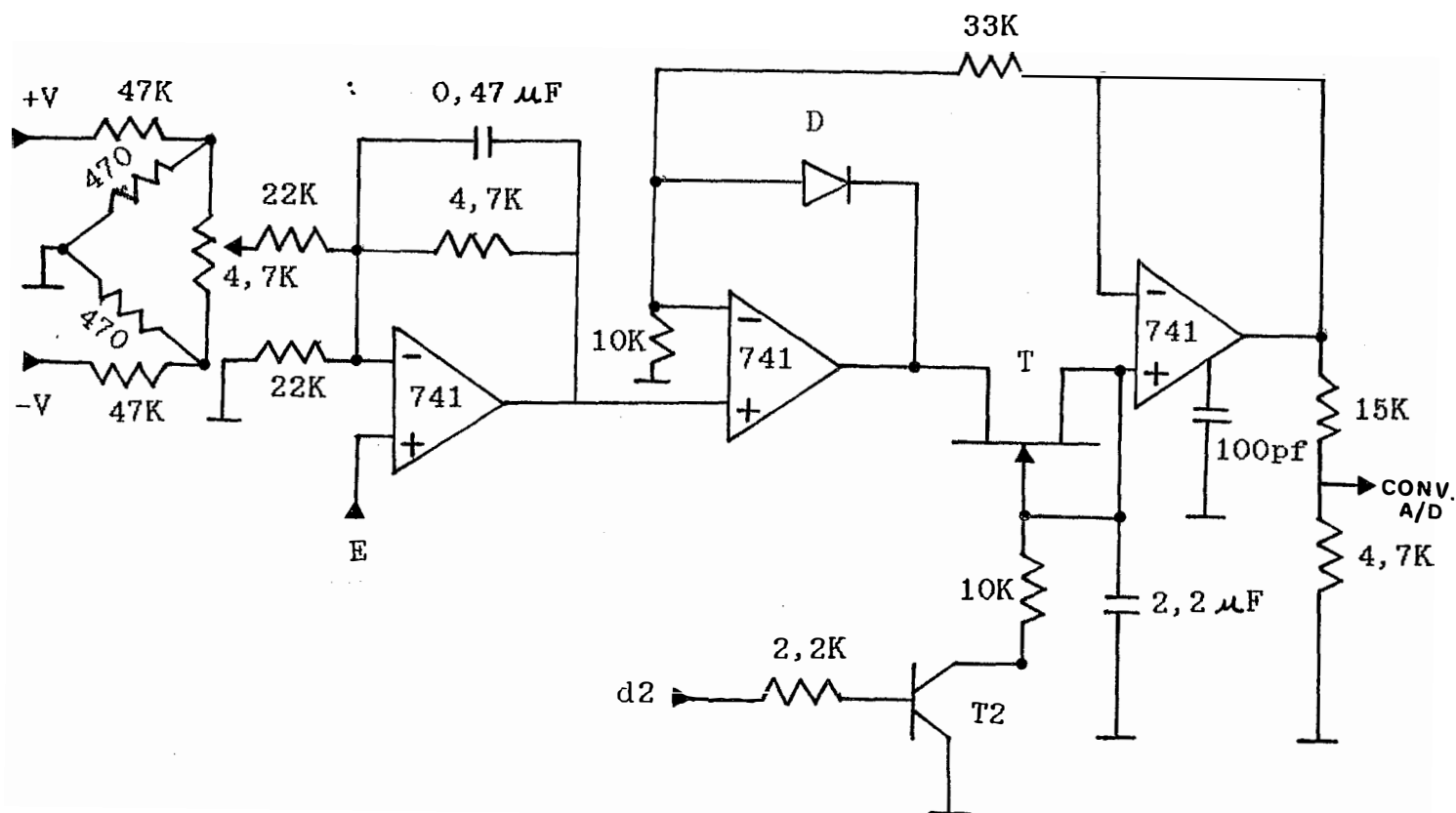


Fig.2 - Esquema do detector de pico.

D - diodo de sinal, T - transistor de efeito de campo (FET), d2 - entrada de controle do detector de pico,

E - entrada de sinal.

T2 - transistor BC 548

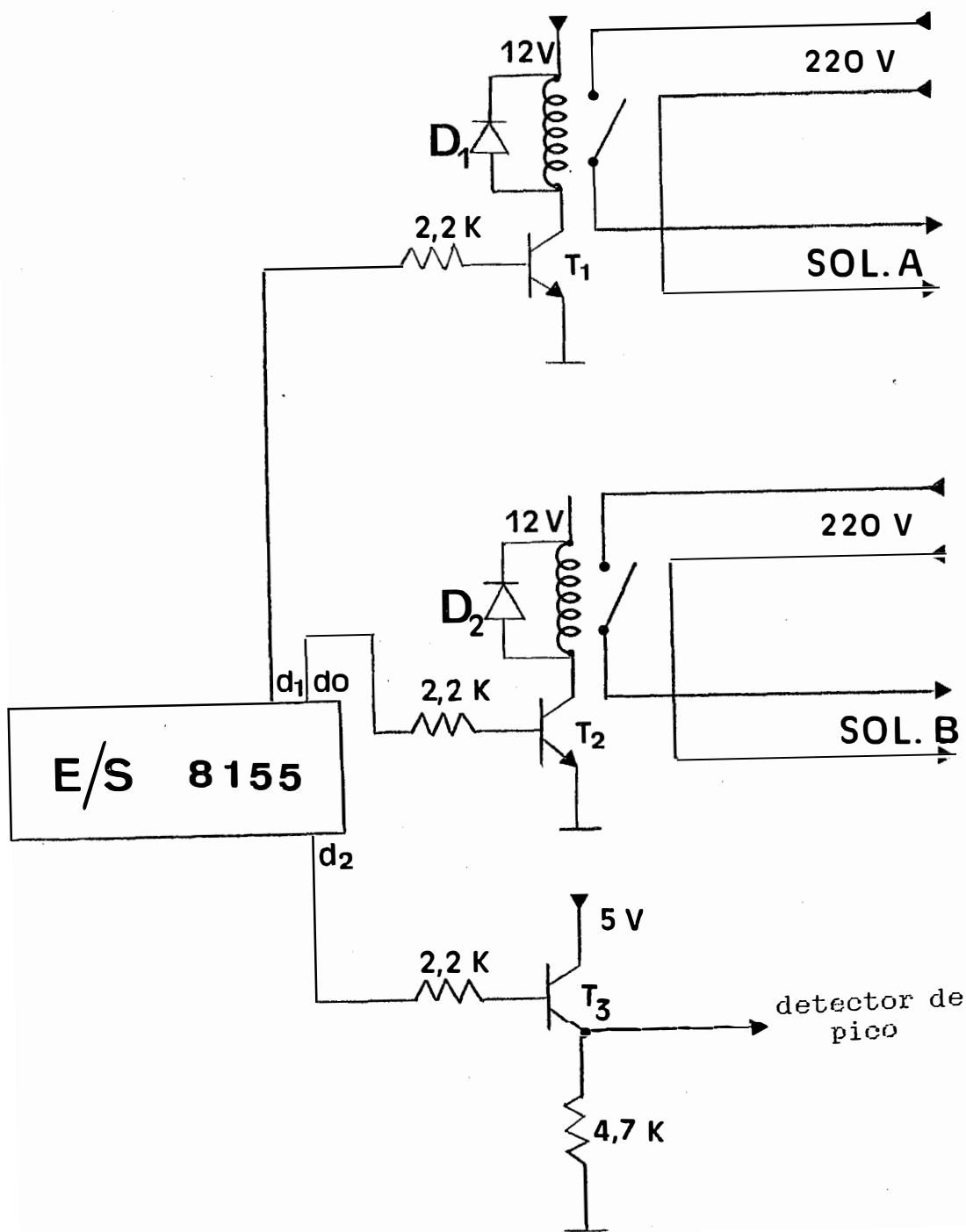


Fig.3 - Esquema da interface de controle do injetor e do detector de pico. d_0 , d_1 , d_2 - linhas de saída da porta E/S. T1, T2, T3 - transistores BC 548. D1, D2 - diodos de 1A, 50V. Os relés são com bobina de 12V.

4 - DESENVOLVIMENTO DO "SOFTWARE" DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS.

O sistema operacional (monitor residente) empregado para colocar o microcomputador em operação é constituído por um conjunto de subrotinas, para interpretar o teclado, ler e escrever dados nas memórias, escrever mensagens no "display" e verificar e interpretar programas. Temos acesso a essas subrotinas através das teclas de funções que fazem parte do teclado, que são; reset, substitui memória, examina registros, inicia o programa, executa, passo a passo e interrupção vetorada.

Quando se pressiona a tecla "reset", aplica-se um nível lógico baixo no pino "reset" da CPU, o que faz com que o PC aponte para o endereço 0000H. Ao ser liberada a tecla "reset", a CPU inicia a execução do programa, e escreve no "display" a mensagem 8085. Feito isso, ela fica em estado

de espera, até que se pressione a tecla que representa a próxima função a ser executada. Para isso, o "display" é composto por 6 dígitos de LEDs, sendo o campo de 4 dígitos da esquerda, reservado para os endereços, e o campo de 2 dígitos da direita, para os dados.

Este monitor possibilita que programas em linguagem de máquina (base hexadecimal) sejam desenvolvidos e executados neste microcomputador.

Assim, o programa de controle e aquisição de dados foi escrito em "assembler" da CPU 8085, (base hexadecimal), pois este é o código que o monitor residente interpreta. Este programa foi escrito de maneira que o usuário não tenha dificuldades em operar o microcomputador, bastando para isso, introduzir-se os parâmetros de controle, que são específicos para cada método analítico, e inicializar o microcomputador no endereço 0800H. Feito isso, o microcomputador assume o controle de todas as etapas envolvidas no processo analítico. No FIA a introdução da amostra no percurso analítico (espaço percorrido pela amostra do injetor até o detector) é feita por meio de um comutador, conforme mostra a fig. 4. Espera-se um tempo para encher a alça de amostragem e comuta-se o injetor para a posição de inserção. O injetor permanece nesta posição o tempo suficiente para o carregador transportar a amostra da alça para a bobina de reação, voltando então, à posição original para iniciar novo ciclo de amostragem. No processo manual, o operador comuta o injetor de volta para a posição de amostragem, quando o sinal gerado pelo detector passa pelo

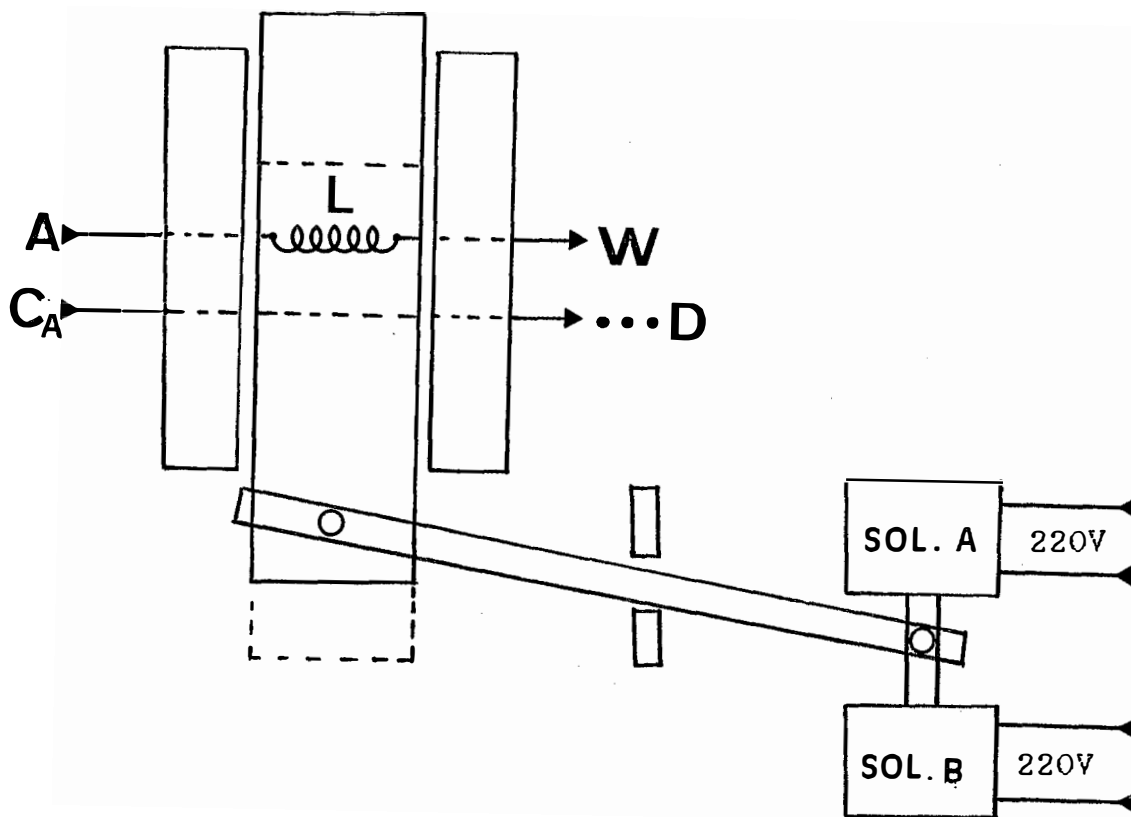


Fig. 4 - Diagrama do injetor-comutador

A - aspiração da amostra. C_A - carregador da amostra
D - detector. W - descarte. L - alça de amostragem

máximo.

O volume da alça de amostragem e a vazão de enchimento da mesma, definem o tempo de permanência do injetor na posição de amostragem. O comprimento do percurso analítico e a vazão do carregador e dos reagentes, definem a duração do tempo de inserção.

O microcomputador segue a mesma sequência do processo manual. Assim, o "software" desenvolvido para este fim, possui meios para que o operador defina o tempo de amostragem e de inserção da amostra no percurso analítico em função dos parâmetros mencionados no parágrafo anterior. Isto possibilita, que, o mesmo "software" seja empregado na determinação de diferentes espécies químicas.

Além do tempo de amostragem e inserção da amostra no percurso analítico, define-se também o endereço inicial a partir do qual os dados serão guardados na memória do microcomputador, o número de repetições por amostra e o erro relativo entre leituras de uma mesma amostra. Estes parâmetros são sumarizados na tabela I. Antes de inicializar o microcomputador, o operador entra, via teclado, com os referidos parâmetros que compõem esta tabela.

TABELA I

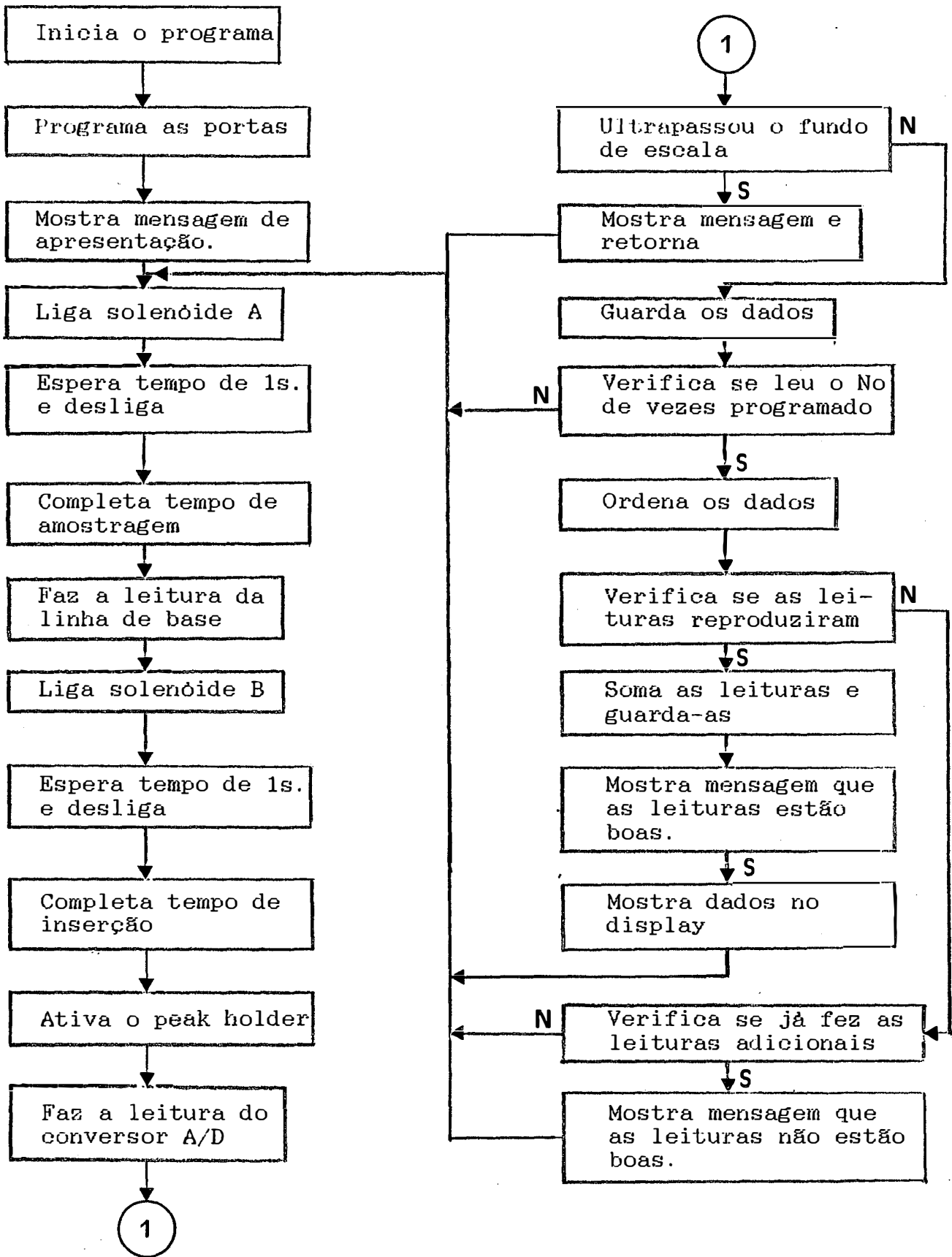
PARAMETROS DE CONTROLE

2000H 2001H	DURAÇÃO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM EM DÉCIMOS DE SEGUNDO.
2002H 2003H	DURAÇÃO DO TEMPO DE INSERÇÃO EM DÉCIMOS DE SEGUNDO.
2004H 2005H	ENDEREÇO INICIAL DOS DADOS. TEM SIDO USADO O END. 3000H.
2006H	DIFERENÇA MÁXIMA PERMITIDA ENTRE LEITURAS DA MESMA AMOSTRA. EXPRESSA EM PORCENTAGEM.
2007H	NÚMERO DE REPETIÇÕES POR AMOSTRA. SENDO 03 O VALOR MÁXIMO. PODENDO SER 01, 02 OU 03.

O algoritmo apresentado na fig. 5 , mostra o fluxograma do "software" abordado neste capítulo.

O microcomputador ao ser inicializado no endereço 0800H, que é o endereço onde começa o programa para o controle e aquisição de dados, assume o controle do processo analítico. Comuta o injetor para a posição de amostragem, espera 1 seg., desliga o solenóide, apanha o contador de décimos de segundo no endereço 2000H e 2001H (tabela I) e entra numa rotina de tempo para completar o tempo de amostragem. Reinicializa (reset) o detector de pico, faz a leitura da linha de base, espera 1 seg., e repete a operação novamente. Se as duas leituras forem iguais, isto

Fig.5 - ALGORITMO DO PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS



significa que a linha de base já estabilizou-se, então guarda o seu valor no endereço 2016H e 2017H. Comuta o injetor para a posição de inserção, espera 1 seg. e desliga o solenóide, apanha o contador de décimos de segundo no endereço 2002H e 2003H (tabela I), e entra numa rotina de tempo para completar a inserção da amostra no percurso analítico. Lê o detector de pico por meio do conversor A/D, e verifica se ultrapassou o fundo de escala. Em caso afirmativo, coloca uma mensagem no "display" avisando que a amostra esta muito concentrada. Caso contrário, ele subtrai o valor da leitura da linha de base e guarda o dado. Neste ponto completa-se um ciclo de medida, que é repetido o número de vezes programado (endereço 2007H da tabela de controle).

Completado o número de medidas programadas, o erro relativo entre as leituras é calculado segundo a equação:

$$\text{erro} = \frac{(X2 - X1)}{X2} .100$$

onde: X2 - dado de maior valor

X1 - dado de menor valor

O microcomputador verifica se este erro é menor ou igual ao estipulado pelo operador na tabela I (end.2006H). Caso obedeça, soma os dados e guarda-os a partir da posição de memória endereçada em 2004H e 2005H da tabela I. Começa nova amostragem se o erro calculado for maior que o programado, significa que não houve reprodutibilidade nas leituras. Neste caso, o microcomputador repete mais um ciclo de leitura, e faz novamente o processo

de comparação. Este ciclo poderá se repetido ainda mais uma vez. Caso persista a não reprodutibilidade ele emite uma mensagem sonora (3 apitos de tons diferentes) e escreve no "display" uma mensagem de erro. Retorna ao início, para começar o próximo ciclo de leitura.

Segue a listagem do programa com a descrição das respectivas subrotinas.

4.1 - LISTAGEM DO PROGRAMA E DESCRICAO DAS SUBROTINAS.

PARAMETROS DE CONTROLE

ENDEREÇO	DEFINICAO DO PARAMETRO
2000H 2001H	DURACAO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM EM DECIMOS DE SEG.
2002H 2003H	DURACAO DO TEMPO DE INSERCAO EM DECIMOS DE SEG.
2004H 2005H	ENDEREÇO INICIAL DOS DADOS
2006H	ERRO MAXIMO PERCENTUAL PERMI- TIDO ENTRE LEITURAS DA MESMA AMOSTRA.
2007H	Nº DE REPETICOES POR AMOSTRA.
200AH 200BH	GUARDA O ENDEREÇO TEMPORARIO DOS DADOS.
200CH 200DH 200EH 200FH 2010H 2011H	GUARDA OS DADOS DURANTE A LEITURA.
2016H 2017H	GUARDA A LEITURA DA LINHA DE BASE.
089D =	COMUTA EQU 089DH
08A9 =	DELAY1 EQU 08A9H
08B9 =	DISPLAY EQU 08B9H
0A48 =	LBASE EQU 0A48H
09A1 =	DLBASE EQU 09A1H
0A6C =	LER EQU 0A6CH
0BCB =	ORDEM EQU 0BCBH
08EC =	COMPARA EQU 08ECH
0AAF =	DECODE EQU 0AAFH
09E0 =	COMPARA1 EQU 09E0H
0A2B =	COMPARA2 EQU 0A2BH
0A04 =	SOMA EQU 0A04H
0959 =	SOMA1 EQU 0959H
0994 =	SOMA2 EQU 0994H
097F =	GIRA EQU 097FH
0AC6 =	AVISO EQU 0AC6H
0C07 =	AVISO1 EQU 0C07H
09CD =	TESTE EQU 09CDH
0AF4 =	SOM EQU 0AF4H

```

0AD5 =          RUIDO      EQU  0AD5H
0B1F =          MENS61     EQU  0B4EH
          MENS62     EQU  0B1FH
0B29 =          MENS63     EQU  0B29H
0BB3 =          DELAY2     EQU  0BB3H
0BBA =          DELAY3     EQU  0BBAH
0C1D =          LER1       EQU  0C1DH
0C49 =          TESTE1     EQU  0C49H
0C6D =          MEDIA      EQU  0C6DH
0D01 =          LER2       EQU  0D01H
0CC8 =          TESTE2     EQU  0CC8H
0C90 =          SOMA3      EQU  0C90H
0D19 =          TRANSF     EQU  0D19H
0D2B =          CICLO      EQU  0D2BH
0800 =          ORG        ORG  0800H

```

;PROGRAMA BASICO

```

0800 31C220      LXI SP,20C2H;Endereca o SP e a porta a da 8155
0803 3E01        MVI A,01H ;como saida.
0805 D320        OUT 20H
0807 C04E0B      CALL MENS61 ;Mostra mensagem de apresentacao.
080A 3E01        MVI A,01H ;comuta o injetot p/amostragem.
080C CD9D08      CALL COMUTA
080F CD190D      SALT1 CALL TRANSF ;Tranfere uma compia dos contadores
0812 CD480A      SALT1 CALL LBASE ;Mostra ultimo dado lido.
0815 CDB908      SALT2 CALL DISPLAY;Ler a linha de base.
0818 CD2B0D      CALL CICLO ;Faz um ciclo de leitura.
081B A7          ANA A ;Letura maior que o FS,ler a linha
081C C21208      JNZ SALT1 ;de base novamente.
081F 210820      LXI H,2008H;Ainda nao completou as leituras
0822 35          DCR M ;programadas, repete o ciclo de lei-
0823 C21508      JNZ SALT2 ;turas.
0826 CDC808      CALL ORDEM ;Ordena os dados e divide o maior
0829 CDEC08      CALL COMPARA;pelo menor.
082C 3A0620      LDA 2006H ;Compara o erro entre as leituras,
082F B9          CMP C ;Salta p/somar se os mesmos estive-
0830 CA5708      JZ SALT3 ;Rem bons.
0833 D25708      JNC SALT3
0836 21D907      LXI H,2009 ;Salta p/verificar se ja fez todas
0839 3E02        MVI A,02H ;as leituras adicionais.
083B BE          CMP M
083C C24808      JNZ SALT4
083F 210920      SALT6 LXI H,2009H
0842 35          DCR M
0843 2B          DCX H ;Decrementa o contador de leituras
0844 34          INR M ;adicionais e incrementa o contador
0845 C31508      JMP SALT2 ;de repeticoes,salta p/fazer mais
          ;uma leitura.
0848 3D          SALT4 DCR A ;Se ja foi feta as leituras adicio

```

```

0849 8F          CMP M      ;nais salta p/verificar se reprodu
084A C26608CDE0 JNZ SALT5 ;ziram.
      CALL COMPARA1;Verifica se ha reproducao entre
0850 3A0620     LDA 2006H ;as leituras ja feitas.
0853 B9        CMP C
0854 DA3F08     JC SALT6
0857 CD040A     SALT3 CALL SOMA ;Soma os dados das leituras e avi-
085A CD070C     CALL AVISO1 ;sa para trocar de amostra.
085D 213200     LXI H,0032H;Espera 5s p/trocar de amostra.
0860 CDA908     CALL DELAY1
0863 C30F08     JMP SALT1
0866 CD280A     SALT5 CALL COMPARA2;Verifica se os dados estao bons
0869 3A0620     LDA 2006H ;e salta para soma-los.
086C B9        CMP C
086D CA5708     JZ SALT3
0870 D25708     JNC SALT3
0873 CDD50A     CALL RUIDO ;Emite tes apitos. E escreve
0876 CD1F08     CALL MENSG2 ;mensagem de erro no display.
0879 2A0420     LHLD 2004H ;Coloca no end. onde seria
087C 36FF      MVI M,0FFH ;guardado o dado,FFFF p/indi-
087E 23        INX H      ;car que as leituras nao re-
087F 36FF      MVI M,0FFH ;produziram.
0881 23        INX H
0882 220420     SHLD 2004H
0885 C30F08     JMP SALT1
089D          ORG 089DH

```

SUBROTINA COMUTA

Esta subrotina ativa os solenoides durante 1 segundo.

```

089D D321      OUT 21H
089F 210A00    LXI H,000AH
08A2 CDA908    CALL DELAY1
08A5 AF        XRA A
08A6 D321      OUT 21H
08AB C9        RET

```


SUBROTINA DISPLAY

Mostra no campo de endereços do "display" o último dado lido, e no campo de dados, mostra o número de leituras programadas por amostra. A medida que o microcomputador lê as alturas dos picos, vai decrementando o número de leituras. Assim, o operador sabe quantas injeções faltam para trocar de amostra, e pode anotar o valor da leitura da amostra anterior.

```

08B7 3A0820      LDA    2008H
08BC CD6E03      CALL  036EH
08BF 2A0420      LHLD  2004H
08C2 7D         MOV   A,L
08C3 A7         ANA   A
08C4 CACF08      JZ    SALT9
08C7 28         DCX  H
08CB 56         SALT10 MOV  D,M
08C9 28         DCX  H
08CA 5E         MOV  E,M
08CB CD6303      CALL  0363H
08CE C9         RET
08CF 3E30      SALT9 MVI  A,30H
08D1 94         SUB  H
08D2 C2C808      JNZ  SALT10
08D5 21DE08      LXI  H,08DEH
08D8 AF         XRA  A
08D9 47         MOV  B,A
08DA CDB702      CALL  02B7H
08DD C9         RET
08DE 00         NOP          ;05 S
08DF 00         NOP          ;0A A
08E0 00         NOP          ;0C C
08E1 00         NOP          ;13 I
08E2 00         NOP
08E3 00         NOP
08E4 00         NOP
08E5 00         NOP
08E6 00         NOP
08E7 00         NOP
08E8 00         NOP
08E9 00         NOP
08EA 00         NOP
08EB 00         NOP

```

SUBROTINA DELAY1

Gera um tempo de espera multiplo de décimos de seg. Utiliza o par de registro HL como contador de décimos de segundo.

```

08A9 110032   SALT8  LXI   D,3200H
08AC 1B      SALT7  DCX   D
08AD 7B      MOV    A,E
08AE B2      ORA    D
08AF C2AC08  JNZ   SALT7
08B2 2B      DCX   H
08B3 7D      MOV    A,L
08B4 B4      ORA    H
08B5 C2A908  JNZ   SALT8
08B8 C9      RET

```

SUBROTINA COMPARA

Divide a leitura de maior valor pela de menor. Acrescentando 02 decimais. O resultado   usado para verificar se o erro entre as leituras   menor ou igual ao programado (tabela I).

```

08EC 7D      MOV    A,L      ;Se foi programado uma unica leitura
08ED 93      SUB    E      ;retorna, pois nao tem com quem
08EE C8      RZ          ;comparar.
08EF D5      PUSH   D
08F0 E5      PUSH   H
08F1 E5      PUSH   H      ;Salva o LSB do menor
08F2 213020  LXI   H,2030H
08F5 3600    MVI   M,00H    ;Coloca o dado de maior valor na
08F7 23      INX   H      ;memoria 2031H e 2032H, coloca ze-
08F8 1A77    LDAX  D      ;ro nas memorias 2030H e 2033H pa-
MOV  M,A      ;ra possibilitar o acre
08FA 23      INX   H      ;decimais no quociente e a rotacao
08FB 13      INX   D      ;do resto para a esquerda.
08FC 1A      LDAX  D
08FD 77      MOV    M,A
08FE 23      INX   H
08FF 3600    MVI   M,00H

```

```

0901 D1      POP D
0902 23      INX H      ;DE tem o endereço 2035H e HL o en-
0903 23      INX H      ;dereço do LSB do dado de menor va-
0904 EB      XCHG      ;lor.
0905 3E99    MVI A,99H
0907 96      SUB M
0908 12      STAX D
0909 23      INX H      ;Faz o complemento 100 do dado de
090A 13      INX D      ;menor valor e coloca o resultado
090B 3E99    MVI A,99H    ;nas memórias de endereços 2034H
090D 9E      SBB M      ; a 2036H.
090E 12      STAX D
090F 13      INX D
0910 3E99    MVI A,99H
0912 DE00    SBI 00H
0914 12      STAX D
0915 2E35    MVI L,35H
0917 3E01    MVI A,01H
0919 86      ADD M
091A 27      DAA
091B 77      MOV M,A
091C 23      INX H
091D 3E00    MVI A,00H
091F BE      ADC M
0920 27      DAA
0921 77      MOV M,A
0922 23      INX H
0923 3E00    MVI A,00H
0925 BE      ADC M
0926 27      DAA
0927 77      MOV M,A
0928 00      NOP
0929 00      NOP
092A 00      NOP
092B 00      NOP
092C 00      NOP
092D 210000  LXI H,0000H ;Zera as memórias onde sera for-
0930 223B20  SHLD 203BH ;mado o quociente.
0933 CD5909  CALL SOMAI ;Adiciona o dado de maior valor
                                ;ao complemento 100 do menor,
0936 69      MOV L,C ;Transfere o quociente de 203BH
0937 7E      MOV A,M ;para 203CH.
0938 3600    MVI M,00H
093A 23      INX H
093B 77      MOV M,A
093C CD7F09  CALL GIRA ;Desloca o resto uma casa deci-

```

```

                                ;mal p/esquerda.
093F CD5909      CALL  SOMA1  ;Soma o dado de maior valor ao com-
                                ;plemento do menor.
0942 2E3B      MVI  L,3BH ;Desloca o dígito uma casa deci-
0944 7E        MOV  A,M    ;mal a esquerda para formar a de-
0945 B7        ORA  A      ;zena.
0946 07        RLC
0947 07        RLC
0948 07        RLC
0949 07        RLC
094A 77        MOV  M,A
094B CD7F09      CALL  GIRA  ;Desloca o resto uma casa decimal
                                ;para a esquerda.
094E CD5909      CALL  SOMA1  ;Soma o dado de maior valor ao
                                ;complemento 100 do menor.
0951 2E3C      MVI  L,3CH ;Verifica se o MSB do quociente e
0953 CDCD09      CALL  TESTE  ;MAIOR QUE 01H.
0956 E1        POP  H
0957 D1        POP  B
0958 C9        RET

```

SUBROTINA SOMA1

O microcomputador faz a divisão por subtrações sucessivas. Como se trata de um dado decimal, é necessário substituir a subtração por adição ao complemento 100. Esta subrotina executa a adição do complemento 100 ao dividendo, formando o quociente.

```

0959 213120     SALT14 LXI  H,2031H;Coloca em HL o endereço do LSB DO
095C 113520     LXI  B,2035H;dividendo,em DE o end.do comple-
095F 013820     LXI  B,2038H;mento e BC do resto.
0962 B7        ORA  A
0963 CD9409      CALL  SOMA2  ;Soma um byte do dado a um byte do
0966 CD9409      CALL  SOMA2  ;complemento.
0969 CD9409      CALL  SOMA2
096C 00        NOP
096D 00        NOP

```

```

096E D0          RNC          ;Nao houve carry,terminou a divis.
096F 2B          SALT13 DCX  H  ;Transfere uma copia do resto para
0970 0B          DCX  B      ;O END. 2031H-2033H.
0971 0A          LDAX B
0972 77          MOV  M,A
0973 3E31        MVI  A,31H
0975 95          SUB  L
0976 C26F09     JNZ  SALT13
0979 2E3B        MVI  L,3BH
097B 34          INR  M      ;Incrementa o quociente.
097C E35909     JMP  SALT14 ;Salta p/continuar.

```

SUBROTINA GIRA

Desloca o resto da divisao, uma casa decimal para a esquerda.

```

097F 0604        MVI  B,04H
0981 2E31        SALT12 MVI L,31H
0983 B7          ORA  A
0984 7E          MOV  A,M
0985 17          RAL
0986 77          MOV  M,A
0987 23          INX  H
0988 7E          MOV  A,M
0989 17          RAL
098A 7723        MOV  M,A
INX H
098C 7E          MOV  A,M
098D 17          RAL
098E 77          MOV  M,A
098F 05          DCR  B
0990 C28109     JNZ  SALT12
0993 C9          RET

```

SUBROTINA SOMA2

Ela apenas soma um byte do dado a um byte do complemento. É uma subrotina auxiliar, sendo chamada várias vezes por outras subrotinas.

```

0994 1A          LDAX D
0995 8E          ADC M
0996 27          DAA
0997 02          STAX B
0998 23          INX H
0999 13          INX D
099A 03          INX B
099B C9          RET
099C 00          NOP
099D 00          NOP
099E 00          NOP
099F 00          NOP
09A0 00          NOP

```

SUBROTINA DLBASE

Esta subrotina subtrai a leitura da linha de base da leitura do pico. O resultado é guardado nos endereços indicado em 200AH e 200BH, reservados para este fim.

```

09A1 211620      LXI H,2016H      ;Complemento 100 da linha de
09A4 3E79        MVI A,79H        ;base.
09A6 76          SUB M
09A7 5F          MOV E,A
09A8 23          INX H
09A9 3E79        MVI A,79H
09AB 7E          SBB M
09AC 57          MOV D,A
09AD 3E01        MVI A,01H
09AF 83          ADD E
09B0 27          DAA
09B1 5F          MOV E,A
09B2 3E00        MVI A,00H
09B4 8A          ADC D
09B5 27          DAA
09B6 57          MOV D,A
09B7 2A0A20      LHLD 200AH      ;Adiciona o dado ao complemento
09BA 7B          MOV A,E        ;da linha de base e salva o re-
09BB 81          ADD C        ;sultado no endereço especifica-
09BC 27          DAA        ;do em 200AH e 200BH.
09BD 77          MOV M,A
09BE 23          INX H

```

09BF 7A	MOV A,D
09C0 8827	ADC B
DAA	
09C2 77	MOV H,A
09C3 23	INX H
09C4 220A20	SHLD 200AH
09C7 C9	RET
09C8 00	NOP
09C9 00	NOP
09CA 00	NOP
09CB 00	NOP
09CC 00	NOP

SUBROTINA TESTE

Verifica se as leituras reproduziram ou não, colocando no registro C um vetor de indicação. Assim, no seu retorno o microcomputador analise o "status" desse registro, e decide se repete a medida ou é para colocar a amostra seguinte.

09CD 7E	MOV A,M
09CE D601	SUI 01H
09D0 CAD909	JZ SALT B
09D3 3A0620	LDA 2006H
09D6 87	ADD A
09D7 4F	MOV C,A
09D8 C9	RET
09D9 46	SALT B MOV B,M
09DA 2B	DCX H
09DB 4E	MOV C,M
09DC C9	RET
09DD 00	NOP
09DE 00	NOP
09DF 00	NOP

SUBROTINA COMPARA1

Esta subrotina é chamada se as 2 primeiras leituras não reproduziram, e foi feita a terceira leitura. Então, ela compara as leituras duas a duas, para verificar se agora houve reprodutibilidade.

```

09E0 2A0A20      LHLD 200AH      ;DE tem o endereço do LSB do
09E3 2B          DCX H          ;lo vizinho do dado de maior va-
09E4 2B          DCX H          ;lor e HL tem o endereço do LSB
09E5 2B          DCX H          ; do dado de menor valor.
09E6 2B          DCX H
09E7 EB          XCHG
09E8 210C20      LXI H,200CH
09EB E5          PUSH H         ;Salva os endereços e chama a ro-
09EC D5          PUSH D         ;tina para dividir o maior pelo
09ED CDEC08      CALL COMPARA    ;menor.
09F0 D1          POP D          ;Recupera em HL o endereço do da-
09F1 E1          POP H          ;do de menor valor e em DE do mai-
09F2 3A0620      LDA 2006H      ;or e retorna se o erro calculado
09F5 B9          CMP C          ;for menor ou igual ao estabelecido
09F6 C8          RZ
09F7 D023        RNC
INX H           ;HL tem o endereço do LSB do io
09F9 23          INX H          ;vizinho do menor e DE o endereço
09FA 13          INX D          ;do LSB do maior. Chama a rotina
09FB 13          INX D          ;para calcular.
09FC 00          NOP
09FD 00          NOP
09FE CDEC08      CALL COMPARA
0A01 00          NOP
0A02 00          NOP
0A03 C9          RET

```

SUBROTINA SOMA

Esta subrotina é chamada após o microcomputador ter identificado que as leituras reproduziram. Soma-as e guarda o resultado no endereço especificado para ela.

```

0A04 7B          SALT26A MOV A,E
0A05 95          SUB L
0A06 C2170A      JNZ SALT026
0A09 2A0420      LHLD 2004H
0A0C 1A          LDAX D
0A0D 77          MOV H,A
0A0E 23          INX H
0A0F 13          INX D

```


0A10 1A	LDAX D
0A11 77	MOV M,A
0A12 23	INX H
0A13 220420	SHLD 2004H
0A16 C9	RET
0A17 1A	SALT026 LDAX D
0A18 86	ADD M
0A19 27	DAA
0A1A 12	STAX D
0A1B 23	INX H
0A1C 13	INX D
0A1D 1A	LDAX D
0A1E 8E	ADC M
0A1F 27	DAA
0A20 12	STAX D
0A21 1B	DCX D
0A22 23	INX H
0A23 C3040A	JMP SALT26A
0A26 00	NOP
0A27 00	NOP

SUBROTINA COMPARA2

Esta subrotina é chamada após ter feito as 2 leituras adicionais, verifica entre os 4 dados se há 2 cujo erro é menor ou igual ao programado.

0A28 2A0A20	LHLD 200AH ;DE tem o endereço do LSB maior .
0A2B 2B	DCX H
0A2C 2B	DCX H
0A2D EB	XCHG
0A2E 210E20	LXI H,200EH ;HL tem o endereço do LSB de pri-
0A31 D5	PUSH D ;meio vizinho do menor e DE do
0A32 1B1B	DCX D ;menor.
DCX D	
0A34 CDEC08	CALL COMPARA ;Divide o maior pelo menor.
0A37 33	INX SP ;Recupera o endereço de retorno.
0A38 33	INX SP
0A39 3A0620	LDA 2006H ;Verifica o valor do quociente,
0A3C B9	CMP C
0A3D C8	RZ ;retorna se for menor ou igual
0A3E D0	RNC ;ao programado.
0A3F 3B	DCX SP ;Recupera em DE o endereço do LSB
0A40 3B	DCX SP ;de maior valor e HL do menor.
0A41 D1	POP D
0A42 2E10	MVI L,10H
0A44 CDEC08	CALL COMPARA ;Divide o maior pelo menor retor.
0A47 C9	RET

SUBROTINA LBASE

Faz a leitura da linha de base 2 vezes, soma-as e calcula a média entre elas.

```

0A48 CD010D          CALL  LER2
0A4B C5              SALT35 PUSH  B
0A4C CD010D          CALL  LER2
0A4F D1              POP   D
0A50 D5              PUSH  D
0A51 C5              PUSH  B
0A52 CD490C          CALL  TESTE1 ;Divide o maior pelo menor, e veri-
                                ;fica se reproduziram.

0A55 3A0620          LDA   2006H
0A58 89              CMP   C
0A59 C1              POP   B
0A5A D1              POP   D
0A5B DA4B0A          JC    SALT35
0A5E 79              MOV   A,C ;Soma as duas leituras da linha de
0A5F 83              ADD   E ;base.
0A60 27              DAA
0A61 4F              MOV   C,A
0A62 78              MOV   A,B
0A63 8A              ADC   D
0A64 27              DAA
0A65 47              MOV   B,A
0A66 CD6D0C          CALL  MEDIA
0A69 C9              RET
0A6A 00              NOP
0A6B 00              NOP

```

SUBROTINA LER

Esta subrotina faz a leitura da saída do conversor A/D, através da porta programável de E/S 8255. Decodifica os dados para BCD, pois os dados saem do conversor codificados para 7 segmentos. Retorna com o resultado no par de registro BC.

```

0A6C DB80           IN    80H
0A6E 47             MOV   B,A
0A6F DB81           IN    81H
0A71 5FDB82        MOV   E,A
IN    82H
0A74 57             MOV   D,A
0A75 3E7F          MVI   A,7FH
0A77 A0            ANA   B
0A78 4F            MOV   C,A
0A79 3E80          MVI   A,80H ;Separa os digitos de unidade, dezena
0A7B A0            ANA   B ;centena e milhar.

```

0A7C 07	RLC	
0A7D 47	MOV B,A	
0A7E 3E3F	MVI A,3FH	
0A80 A3	ANA E	
0A81 07	RLC	
0A82 80	ADD B	
0A83 47	MOV B,A	
0A84 3E00	MVI A,00H	
0A86 A3	ANA E	
0A87 07	RLC	
0A88 07	RLC	
0A89 5F	MOV E,A	
0A8A 3E1F	MVI A,1FH	
0A8C A2	ANA D	
0A8D 07	RLC	
0A8E 07	RLC	
0A8F 83	ADD E	
0A90 5F	MOV E,A	
0A91 79	MOV A,C	
0A92 CDAFOA	CALL DECODE	;Decodifica a unidade.
0A95 78	MOV A,B	
0A96 41	MOV B,C	
0A97 CDAFOA	CALL DECODE	;Decodifica a dezena.
0A9A 79	MOV A,C	
0A9B 07	RLC	
0A9C 07	RLC	
0A9D 07	RLC	
0A9E 07	RLC	
0A9F 80	ADD B	
0AA0 47	MOV B,A	
0AA1 7B	MOV A,E	
0AA2 CDAFOA	CALL DECODE	;Decodifica a centena.
0AA5 7A	MOV A,D	
0AA6 2F	CMA	
0AA7 57	MOV D,A	
0AA8 E620	ANI 20H	;Separa o digito da milhar.
0AAA 0F	RRC	
0AAB 81	ADD C	
0AAC 48	MOV C,B	;Coloca o dado nos registros BC
0AAD 47	MOV B,A	
0AAE C9	RET	

SUBROTINA DECODE

E uma subrotina que é chamada pela subrotina LER, ela encontra o valor correspondente em decimal ao código de 7 segmentos, que está no registro A.

0AAF 21C50A	LXI H,0AC5H	;Endereço da tabela de conversão.
0AB2 0E09	MVI C,09H	
0AB4 BEC8	SALT29 CMP H	
RZ		;Dado decodificado, retorna.
0AB6 2B	DCX H	
0AB7 0D	DCR C	
0AB8 C2B40A	JNZ SALT29	;Salta para continuar.
0ABB C9	RET	

		;dados	correspondencia p/ ;decodificacao
OABC 00	NOP	;40	0
OABD 00	NOP	;79	1
OABE 00	NOP	;24	2
OABF 00	NOP	;30	3
OACO 00	NOP	;19	4
OAC1 00	NOP	;12	5
OAC2 00	NOP	;02	6
OAC3 00	NOP	;78	7
OAC4 00	NOP	;00	8
OAC5 00	NOP	;10	9

SUBROTINA AVISO

Ao ser chamada esta subrotina, ela emite 2 apitos para indicar que o operador deve trocar de amostra.

```

OAC6 214600      LXI H,0046H
OAC7 0E02        MVI C,02H
OACB CDF40A      CALL SOM
OACE 211400      LXI H,0014H
OAD1 CDA908      CALL DELAY1
OAD4 C7          RET

```

SUBROTINA RUIDO

Indica que a amostra não reproduziu, gera 3 apitos com tons diferentes.

```

OAD5 212300      LXI H,0023H
OAD8 0E01        MVI C,01H
OADA CDF40A      CALL SOM
OADD 214600      LXI H,0046H
OAE0 0E01        MVI C,01H
OAE2 CDF40A      CALL SOM
OAE5 219200      LXI H,0092H
OAE8 0E01        MVI C,01H
OAEA CDF40A      CALL SOM
OAEF 211400      LXI H,0014H
OAF0 CDA908      CALL DELAY1 ;Espera um intervalo de 2 seg. para
OAF3 C7          RET ;trocar de amostra.

```

SUBROTINA SOM

Esta é uma subrotina que é chamada nas subrotinas AVISO e RUIDO. É ela que gera o som quando estas são chamadas.

```

0AF4 06FF      SALT33 MVI B,0FFH
0AF6 E5       SALT32 PUSH H
0AF7 3E08          MVI A,08H
0AF9 D321          OUT 21H
0AFB 2B       SALT30 DCX H
0AFC 7D       MOV A,L
0AFD B4C2F80A    ORA H
JNZ SALT30
0B01 AF       XRA A
0B02 D321          OUT 21H
0B04 E1       POP H
0B05 E5       PUSH H
0B06 2B       SALT31 DCX H
0B07 7D       MOV A,L
0B08 B4       ORA H
0B09 C2060B     JNZ SALT31
0B0C E1       POP H
0B0D 05       DCR B
0B0E C2F60A    JNZ SALT32
0B11 0D       DCR C
0B12 C8       RZ
0B13 E5       PUSH H
0B14 210500     LXI H,0005H
0B17 CDA908     CALL DELAY1
0B1A E1       POP H
0B1B C3F40A    JMP SALT33
0B1E C9       RET

```

SUBROTINA MENSG2

Avisa o operador através de uma mensagem no "display", que as leituras não reproduziram.

```

0B1F CD290B     CALL MENSG3 ;MOSTRA NO DISPLAY UMA MENSAGEM DE DIS-
0B22 CD290B     CALL MENSG3 ;CORDANCIA,A QUAL PISCA 3 VEZES.
0B25 CD290B     CALL MENSG3
0B2B C9       RET

```

SUBROTINA MENSG3

É chamada pela subrotina MENSG2, e sua função é ativar o "display".

```

0B29 21460B      LXI  H,0B46H ; Carrega HL com o endereço dos caracte-
                ; res a serem mostrados.
0B2C AF         XRA  A
0B2D 47         MOV  B,A
0B2E CDB702     CALL 02B7H
0B31 11FFFF     LXI  D,0FFFFH
0B34 CDF105     CALL 05F1H
0B37 214A0B     LXI  H,0B4AH
0B3A AF         XRA  A
0B3B 47         MOV  B,A
0B3C CDB702     CALL 02B7H
0B3F 1100FF     LXI  D,0FF00H
0B42 CDF105     CALL 05F1H
0B45 C9         RET
0B46 00         NOP          ;0B
0B47 00         NOP          ;00
0B48 00         NOP          ;0B
0B49 00         NOP          ;00
0B4A 00         NOP          ;15
0B4B 00         NOP          ;15
0B4C 0000      NOP          ;15
NOP            ;15

```

SUBROTINA MENSG1

Ao inicializar o microcomputador, o programa básico chama esta subrotina, que mostra uma mensagem animada no "display".

```

0B4E CDD50A     CALL  RUIDO    ;Chama a rotina para emitir som.
0B51 21820B     LXI  H,0B82H ;Coloca em HL o endereço
0B54 3E01      SALTA MVI  A,01H ;inicial da mensagem.
0B56 0600      MVI  B,00H  ;Mostra o 1o termo da mensagem.
0B58 E5        PUSH H
0B59 CDB702     CALL 02B7H
0B5C E1        POP  H
0B5D E5        PUSH H
0B5E 7D        MOV  A,L
0B5F D604      SUI  04H
0B61 6F        MOV  L,A
0B62 AF        XRA  A
0B63 47        MOV  B,A
0B64 CDB702     CALL 02B7H
0B67 1100FF     LXI  D,0FF00H ;Delay que define a cadencia
0B6A CDF105     CALL 05F1H  ;do movimento da mensagem.
0B6D E1        POP  H ;acertar o end. de HL.
0B6E 23        INX  H ;Se ainda não mostrou a men-
0B6F 3EB2      MVI  A,0B2H ;sagem, salta p/ continuar.

```

0B71 95	SUB	L	
0B72 C2540B	JNZ	SALTA	
0B75 CDC60A	CALL	AVISO	;Emite 2 apitos para o ope-
0B78 212000	LXI	H,0020H	;rador trocar de amostra.
0B7B CDA908	CALL	DELAY1	;Espera 2 seq. e retorna.
0B7E C9	RET		
0B7F 00	NOP		;15
0B80 00	NOP		;15
0B81 00	NOP		;15
0B82 00	NOP		;15
0B83 00	NOP		;0E
0B84 00	NOP		;B2
0B85 00	NOP		;15
0B86 00	NOP		;05
0B87 00	NOP		;00
0B88 00	NOP		;B2
0B89 00	NOP		;15
0B8A 00	NOP		;00
0B8B 00	NOP		;15
0B8C 00	NOP		;05
0B8D 00	NOP		;0A
0B8E 00	NOP		;0C
0B8F 00	NOP		;13
0B90 00	NOP		;15
0B91 00	NOP		;0E
0B92 00	NOP		;B2
0B93 00	NOP		;15
0B94 00	NOP		;12
0B95 00	NOP		;00
0B96 0000	NOP		;05
NOP		;05	
0B98 00	NOP		;00
0B99 00	NOP		;15
0B9A 00	NOP		;11
0B9B 00	NOP		;10
0B9C 00	NOP		;0E
0B9D 00	NOP		;15
0B9E 00	NOP		;0A
0B9F 00	NOP		;AE
0BA0 00	NOP		;B2
0BA1 00	NOP		;0D
0BA2 00	NOP		;0A
0BA3 00	NOP		;14
0BA4 00	NOP		;15
0BA5 00	NOP		;12
0BA6 00	NOP		;14
0BA7 00	NOP		;0E
0BA8 00	NOP		;05
0BA9 00	NOP		;0A
0BAA 00	NOP		;0D
0BAB 00	NOP		;00
0BAC 00	NOP		;15
0BAD 00	NOP		;0C
0BAE 00	NOP		;00
0BAF 00	NOP		;11
0BB0 00	NOP		;0E
0BB1 00	NOP		;06
0BB2 00	NOP		;0A

SUBROTINA DELAY2

Esta subrotina gera um intervalo de 3 segundos. É chamada durante a troca da amostra.

```

08B3 211E00      LXI  H,001EH
08B6 CDA90B      CALL DELAY1
08B9 C9          RET

```

SUBROTINA DELAY3

Esta subrotina zera o detector de pico, para cancelar o sinal da amostra anterior.

```

08BA 3E04      MVI  A,04H
08BC D321      OUT  21H
08BE 210A00    LXI  H,000AH
08C1 CDA90B    CALL DELAY1
08C4 AF        XRA  A
08C5 D321      OUT  21H
08C7 C9        RET

```

SUBROTINA ORDEM

Ordena os dados em ordem crescente a partir do endereço 200CH, para que a subrotina COMPARA possa verificar a reprodutibilidade das leituras.

```

08C8 110D20    SALT24 LXI  D,200DH ;Verifica se foi programado mais de
08CB 2A0A20          LHL D 200AH ;uma leitura.Retorna se foi progra-
08CE 2B          DCX  H ;mado somente uma.
08CF 7D        SALT23 MOV  A,L
08D0 E5          PUSH H
08D1 93          SUB  E
08D2 C2DA0B     JNZ  SALT20
08D5 D11B       PGP  D ;Retorna com o end.do LSB do menor
DCX  D ;em HL e do maior em DE
08D7 2E0C       MVI  L,0CH
08D9 C9         RET
08DA 6B        SALT20 MOV  L,E ;HL tem o end.do MSB do primeiro vi-
08DB 13          INX  D ;zinho do menor e DE do seg.vizinho
08DC 13          INX  D ;menor.
08DD 1A         LDAX D ;Os MSBs sao iguais,salta p/testar
08DE BE         CMP  M
08DF CAF90B     JZ   SALT21 ;os LSRS.

```



```

OBE2 DAE90B      JC      SALT22 ;Nao estao ordenados salta p/permu-
                  ;tar o dado enderecado por DE c/o
                  ;enderecado por HL.
OBE5 E1          POP     H      ;Recupera o endereco do ultimo dado
OBE6 C3CF0B      JMP     SALT23 ;ordenado e salta para verificar se
                  ;ja ordenou todos.
OBE9 46          SALT22 MOV    B,M  ;Permuta o dado enderecado por HL com
OBEA 77          MOV     M,A    ;O enderecado por DE.
OBE8 78          MOV     A,B
OBEC 12          STAX   D
OBED 2B          DCX    H
OBEE 1B          DCX    D
OBEF 1A          LDAX   D
OBF0 46          SALT25 MOV    B,M
OBF1 77          MOV     M,A
OBF2 78          MOV     A,B
OBF3 12          STAX   D
OBF4 E1          POP     H
OBF5 C3C80B      JMP     SALT24
OBF8 1B          SALT21 DCX    D
OBF9 2B          DCX    H
OBFA 1A          LDAX   D      ;Salta para permutar se os dados
OBFB BE          CMP     M      ;Nao estiverem ordenados.
OBFC DAF00B      JC      SALT25
OBFF 13          INX    D      ;DE tem o end do MSB do dado de
OC00 E1          POP     H      ;Maior valor e HL do ultimo ,salta
OC01 C3CF0B      JMP     SALT23 ;p/verificar se terminou.
OC04 00          NOP
OC05 00          NOP
OC06 00          NOP

```

SUBROTINA AVISO1

Avisa o operador que as leituras estão boas, mostrando uma mensagem no "display".

```

OC07 21190C      LXI    H,0C19H
OC0A AF          XRA    A
OC0B 47          MOV    B,A
OC0C CDB702      CALL   02B7H
OC0F CDC60A      CALL   AVISO
OC12 210A00      LXI    H,000AH
OC15 CDA908      CALL   DELAY1
OC18 C9          RET
OC19 00          NOP   ;0B
OC1A 00          NOP   ;00
OC1B 00          NOP   ;0A
OC1C 00          NOP   ;15

```

SUBROTINA LER1

Verifica o erro entre leituras da mesma injeção, se é menor ou igual à metade do erro programado para injeções distintas. Sendo verdade, soma os dados e subtrai a leitura da linha de base. Caso contrário, faz novamente 2 vezes a leitura do conversor.

```

0C1D 3E9B          MVI A,09BH      ;Programa as portas do CI 8255 para
0C1F D383          OUT 83H         ;entrada de dados.
0C21 CDC80C        SALT42 CALL TESTE2
0C24 A7            ANA A           ;Retorna porque a leitura ultrapassou
0C25 C0            RNZ           ;o fundo de escala.
0C26 D5            PUSH D          ;Divide o dado maior pelo menor e
0C27 C5            PUSH B          ;retorna com o resultado em BC.
0C28 CD490C        CALL TESTE1
0C2B 3A0620        LDA 2006H       ;Verifica se o erro entre as leitu-
0C2E 3D            DCR A           ;ras e metade do programado p/as
0C2F B9            CMP C           ;repeticoes das amostras.
0C30 C1            POP B
0C31 D1            POP D
0C32 DA210C        JC SALT42
0C35 7B            MOV A,E         ;Soma os 2 dados e coloca a soma
0C36 81            ADD C           ;em BC.
0C37 27            DAA
0C38 4F            MOV C,A
0C39 7A            MOV A,D
0C3A 88            ADC B
0C3B 27            DAA
0C3C 47            MOV B,A
0C3D CDA109        CALL DLBASE
0C40 AF            XRA A
0C41 C9            RET
0C42 00            NOP
0C43 00            NOP
0C44 00            NOP
0C45 00            NOP
0C46 00            NOP
0C47 00            NOP
0C48 00            NOP

```

SUBROTINA TESTE1

Esta subrotina verifica o erro relativo entre leituras, dividindo o dado de maior valor pelo menor.

```

0C49 69            MOV L,C
0C4A 60            MOV H,B
0C4B 7C            MOV A,H
0C4C BA            CMP D
0C4D CA650C        JZ SALT40      ;Os MSBs sao iguais/verifica os
                                     ;LSBs.

```

```

0C50 D2540C          JNC SALT41
0C53 EB             SALT43 XCHG
0C54 221A20        SALT41 SHLD 201AH ;Salva o dado de maior valor.
0C57 EB             XCHG
0C58 221820        SHLD 2018H ;Salva o dado de menor valor.
0C5B 211820        LXI H,2018H ;HL tem o end. do LSB do menor,
0C5E 111A20        LXI D,201AH ;e DE do maior.
0C61 CDEC08C9      CALL COMPARA
RET
0C65 7D             SALT40 MOV A,L ;Verifica qual e o maior.
0C66 8B             CMP E
0C67 B2540C        JNC SALT41
0C6A C3530C        JMP SALT43

```

SUBROTINA MEDIA

Divide por 2 o dado que está em BC, que é a soma das 2 leituras da linha de base, salva-as nos endereços 2016H e 2017H.

```

0C6B 2E00          MVI L,00H
0C6F 3E99          MVI A,99H ;Faz complemento 100 de 0002H e
0C71 D602          SUI 02H ;salva em DE.
0C73 C601          ADI 01H
0C75 27           DAA
0C76 5F           MOV E,A
0C77 1600          MVI D,00H
0C79 CD900C        CALL SOMA3
0C7C E5           PUSH H ;Salva o MSB do quociente no SP.
0C7D 2E00          MVI L,00H
0C7F 41           MOV B,C ;Coloca o ultimo byte em B e cha-
0C80 7A           MOV A,D ;ma Soma3 p/continuar a divisao.
0C81 07           RLC
0C82 07           RLC
0C83 07           RLC
0C84 07           RLC
0C85 57           MOV D,A
0C86 CD900C        CALL SOMA3
0C89 D1           POP D ;Recupera o MSB do quociente e
0C8A 63           MOV H,E ;salva em 2016H.
0C8D 221620        SHLD 2016H
0C8E C7           RET
0C8F 00           NOP

```

SUBROTINA SOMA3

Faz somente a divisão do dado de maior valor pelo menor.

```

0C90 3EF0          MVI A,0FH  ;Separa o digito MSD e desloca
0C92 A0           ANA B      ;uma casa decimal p/ direita.
0C93 0F           RRC
0C94 0F           RRC
0C95 0F           RRC
0C96 0F           RRC
0C97 82           ADD D      ;Adiciona o digito ao complemento e
0C98 57           MOV D,A    ;se Cy for diferente de zero, salta
0C99 83           SALT56 ADD E     ;p/formar o quociente.
0C9A 27           DAA
0C9B DABE0C       JC      SALT53
0C9E 7A           MOV A,D
0C9F 07           RLC      ;Desloca o resto uma casa decimal
0CA0 07           RLC      ;p/esquerda.
0CA1 07           RLC
0CA2 0757         RLC
MOV D,A
0CA4 7D           MOV A,L   ;Desloca o quociente uma casa de-
0CA5 07           RLC      ;cimal p/ a esquerda.
0CA6 07           RLC
0CA7 07           RLC
0CA8 07           RLC
0CA9 6F           MOV L,A
0CAA 3E0F         MVI A,0FH ;Separa o digito LSD soma com o
0CAC A0           ANA B     ;resto que esta em D e adiciona
0CAD 82           ADD D     ;o resultado ao complemento se
0CAE 57           MOV D,A   ;Cy diferente de zero salta p/
0CAF 83           SALT55 ADD E     ;formar o quociente.
0CB0 27           DAA
0CB1 DAB50C       JC      SALT54
0CB4 C9           RET
0CB5 57           SALT54 MOV D,A   ;Forma o LSD do quociente.
0CB6 3E01         MVI A,01H
0CB8 85           ADD L
0CB9 6F           MOV L,A
0CBA 7A           MOV A,D
0CBB C3AF0C       JMP SALT55
0CBE 57           SALT53 MOV D,A
0CBF 3E01         MVI A,01H
0CC1 85           ADD L
0CC2 6F           MOV L,A
0CC3 7A           MOV A,D
0CC4 C3990C       JMP SALT56
0CC7 00           NOP

```

SUBROTINA TESTE2

Esta subrotina verifica se a leitura ultrapassou o fundo de escala do conversor. Avisar o operador, com uma mensagem no "display".

```

OCC8 00      NOP
OCC9 00      NOP
OCCA 00      NOP           ;Reseta o detector de pico.
OCCB DB80    IN      80H    ;Ler o digito LSD e retorna
OCCD FEFF    CPI     OFFH   ;se nao ultrapassou o fundo
OCCF C2E80C  JNZ     SALT50 ;de escala.
OCD2 21FB0C  LXI     H,OCFBH ;Mostra mensagem no display
OCD5 3E01    MVI     A,01H   ;avisando o operador para
OCD7 0600    MVI     B,00H   ;diluir a amostra.
OCD9 CDB702  CALL    02B7H
OCDc 21FD0C  LXI     H,OCFDH
OCDf AF      XRA     A
OCE0 47      MOV     B,A
OCE1 CDB702  CALL    02B7H
OCE4 CDD50A  CALL    RUIDO
OCE7 3EFF    MVI     A,OFFH
OCE9 A7      ANA     A
OCEA C9      RET
OCEB CD6C0AC5 SALT50 CALL LER           ;Ler os A/D 2 vezes em inter-
PUSH B      ;valos de 3s. primeiro o d
OCEf 210A00  LXI     H,000AH ;em DE e 2o em BC.
OCF2 CDA908  CALL    DELAY1
OCF5 CD6C0A  CALL    LER
OCF8 D1      POP     D
OCF9 AF      XRA     A
OCFA C9      RET
OCFB 00      NOP           ;13 - I
OCFC 00      NOP           ;14 - R
OCFD 00      NOP           ;0D - D
OCFE 00      NOP           ;13 - I
OCFF 00      NOP           ;11 - L
OD00 00      NOP           ;DE - U

```

SUBROTINA LER2

Faz 2 vezes a leitura da linha de base, e soma-as salvando o resultado no registro BC.

```

OD01 CD8A0B  CALL    DELAY3 ;Zera o detector de pico.
OD04 CD6C0A  CALL    LER
OD07 C5      PUSH    B
OD08 AF      XRA     A           ;Gera delay de 1s.
OD09 CD9D08  CALL    COMUTA

```

```

0D0C CD6C0A      CALL  LER      ;Primeiro a leitura esta em DE
0D0F D1          POP   D       ;e a 2o em BC.
0D10 7B          MOV   A,E
0D11 81          ADD   C       ;Soma as 2 leituras e retorna.
0D12 27          DAA
0D13 4F          MOV   C,A
0D14 7A          MOV   A,D
0D15 88          ADC   B
0D16 27          DAA
0D17 47          MOV   B,A
0D18 C9          RET

```

SUBROTINA TRANSF

Transfere uma cópia dos contadores para serem usados durante a execução do programa.

```

0D19 210720      LXI   H,2007H ;Transfere uma copia do con-
0D1C 7E          MOV   A,M     ;tador de repeticoes do end.
0D1D 23          INX   H      ;2007H p/ 2008H.
0D1E 77          MOV   M,A
0D1F 23          INX   H      ;Coloca em 2007H o contador
0D20 3602        MVI   M,02H   ;de leituras adicionais.
0D22 23          INX   H
0D23 360C        MVI   M,0CH   ;Coloca em 200AH e 200BH o
0D25 23          INX   H      ;end. 200CH, a partir do
0D26 74          MOV   M,H     ;qual sera guardado os dados
0D27 CDAA0B      CALL  DELAY3  ;Reinicializa o detector de
0D2A C9          RET       ;pico.

```

SUBROTINA CICLO

Faz o ciclo de leitura, isto é, coleta a amostra, introduz no percurso analítico, faz a leitura do conversor A/D e retorna.

```

0D2B 2A0020      LHLD  2000H   ;Completa tempo de amostragem
0D2E CDA908      CALL  DELAY1
0D31 3E02        MVI   A,02H   ;Comuta o injetor p/ a posicao
0D33 CD9D08      CALL  COMUTA  ;de insercao.
0D36 2A0220      LHLD  2002H   ;Apanha o contador do tempo de
0D39 7D          MOV   A,L     ;insercao e divide por 2.
0D3A B7          ORA   A      ;Chama a rotina de tempo p/
0D3B 1F          RAR      ;completar o tempo de insercao
0D3C 6F          MOV   L,A     ;da amostra.

```

```
0030 E5          PUSH H
003E CDA908      CALL DELAY1
0041 3E01        MVI A,01H      ;Comuta o injetor p/ a posicao
0043 CD9D08      CALL COMUTA     ;de amostragem.
0046 CDBA08      CALL DELAY3     ;Reinicializa o detector de
0049 E1          POP H          ;pico.
004A CDA908      CALL DELAY1     ;Completa o tempo, p/ comecar
004D CD1D0C      CALL LER1       ;ler o detector de pico.
0050 C9          RET          ;Ler o detector de pico e ret.
0051            END
```

5 - MATERIAL

5.1 - Instrumentos e acessórios

- Injetor-comutador automático.
- Microcomputador SACI
- Bomba peristáltica Ismatec, modelo mp 13 GJ 4.
- Tubos de tygon para bombeamento, de diferentes diâmetros.
- Tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm, para construção das bobinas de reação e dos dutos de transporte dos fluidos.
- Espectrofotômetro Varian, modelo 634.
- Espectrofotômetro Micronal, modelo B 242.
- Fotômetro de chama Micronal, modelo B 262.

5.2 - Reagentes e soluções

5.2.1 - Para determinação de sulfato em digeridos de plantas.

- solução de cloreto de bário em álcool polivinílico (PVA) a 0,05% m/v. Esta solução, na faixa de 5% de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, foi preparada conforme o procedimento descrito por Krug et alii (1977).
- EDTA preparado a partir de seu sal dissódico, a 3% m/v em NaOH 0,2%.
- Soluções padrão na faixa de 10 a 120 ppm, foram preparadas de solução estoque de 1000 ppm.

5.2.2 - Para determinação de nitrato em águas naturais.

- R1 - Pesar 100g de NH_4Cl , 20g de $Na_2B_4O_7$ e 1g de Na_2EDTA e dissolver em 1000 ml de H_2O .
- R2 - Dissolver 2g de sulfanilamida, 0,1g de N-(1 naftil) e 10 ml de H_3PO_4 a 80% em água e completar o volume a 100 ml. a solução é estável por 2 a 3 dias se mantida em refrigerador.
- C' - Coluna de vidro de diâmetro interno de 2 mm e comprimento de 5 cm cheia de limalhas de cádmio coperizadas.
- Padrões na faixa de 0,01 a 1 ppm. Preparados a partir da solução estoque de 1000 ppm.

5.2.3 - Para determinação de cloreto em águas naturais.

- **Reagente para cloreto** - pesar 30g de nitrato férrico, 0,626g de tiocianato de mercúrio e dissolver em 150 ml de etanol e 6 ml de HNO₃ concentrado. Completar o volume para 1 litro.
- **Padrões** na faixa de 2,5 a 20 ppm. Preparados a partir da solução estoque de 1000 ppm.

5.2.4 - Para determinação de sódio em águas naturais.

- **Padrões** na faixa de 1 a 10 ppm, preparados a partir da solução estoque de 1000 ppm.

5.2.5 - Para determinação de potássio em digeridos de material vegetal.

- **Padrões** na faixa de 50 a 300 ppm. Preparados a partir da solução estoque de 1000 ppm.
- **Solução de 300 ppm de sódio** - Usado como "buffer" espectroscópico.

6 - APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO.

O desenvolvimento de um programa para controle e aquisição de dados se dá na seguinte ordem: primeiramente a elaboração do algoritmo, escrita do programa básico e das subrotinas e simulação do processo de medida em bancada, por último a verificação do desempenho do mesmo em um problema real, que no caso é o controle e aquisição de dados em sistemas FIA. Para isso, foram escolhidas as determinações de nitrato, cloreto e sódio em águas naturais, e sulfato e potássio em digeridos de material vegetal.

Procurou-se verificar o desempenho do programa em situações distintas, pois nestes casos, tem-se diferenças significativas na magnitude do sinal gerado pelo detector, bem como o nível de ruído a ele associado.

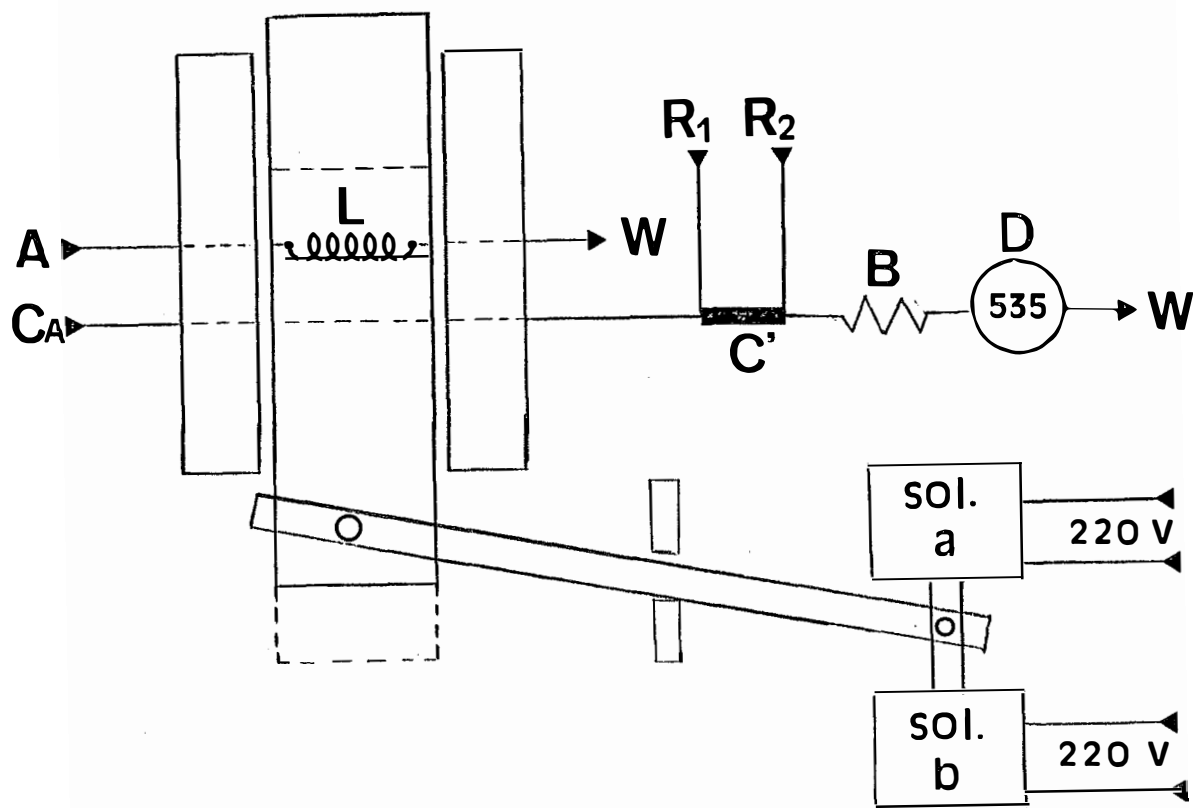


Fig. 6 - Diagrama de fluxo para determinação de nitrato em águas naturais.

A - aspiração da amostra - Vazão 2,5 ml/min.

Ca - carregador da amostra - água. Vazão 5,0 ml/min.

R1 - solução tampão. Vazão 1,0 ml/min.

R2 - sulfanilamida. Vazão 1,0 ml/min.

C' - coluna cheia com cádmio cobreado

B - bobina de reação. 100 cm.

D - detector (espectrofotômetro)

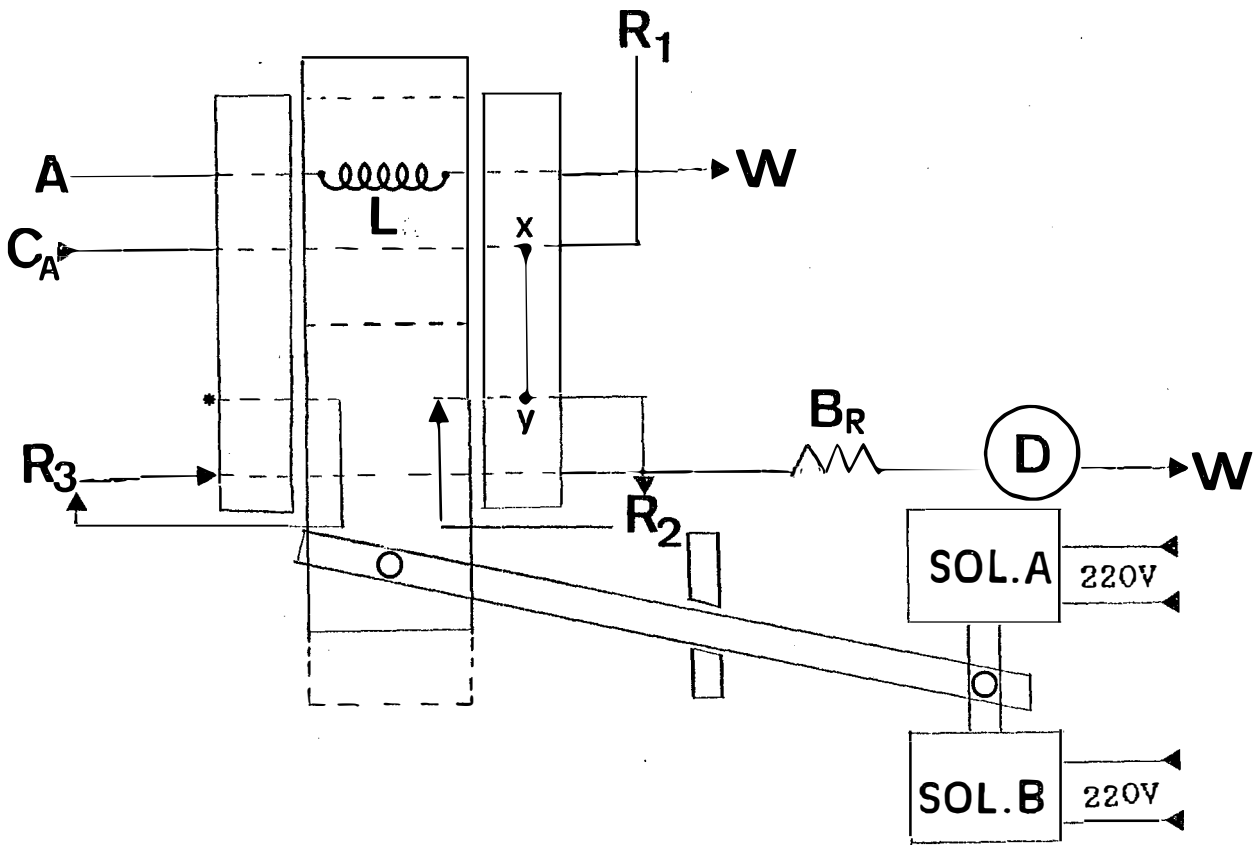


Fig. 7 - Diagrama de fluxo para determinação de sulfato em digeridos de material vegetal

Ca - carregador da amostra - solução de ác. perclórico 0,25M e vazão de 4.0 ml/min.

A - aspiração da amostra. Vazão de 2,5 ml/min.

L - (50 cm) - alça de amostragem

R1 - solução padrão de sulfato - 100 ppm. Vazão 0,4 ml/min.

R2 - solução a 5% de cloreto de bário em álcool polivinílico (PVA) a 0,05%. Vazão de 0,4 ml/min.

R3 - solução de EDTA, 3% m/V em NaOH 0,2%. Vazão 10,0 ml/min.

Br - bobina de reação - 100 cm

D - detector (espectrofotômetro, 410 nm)

W - descarte com vazão de 4,0 ml/min. x e y - 15 cm.

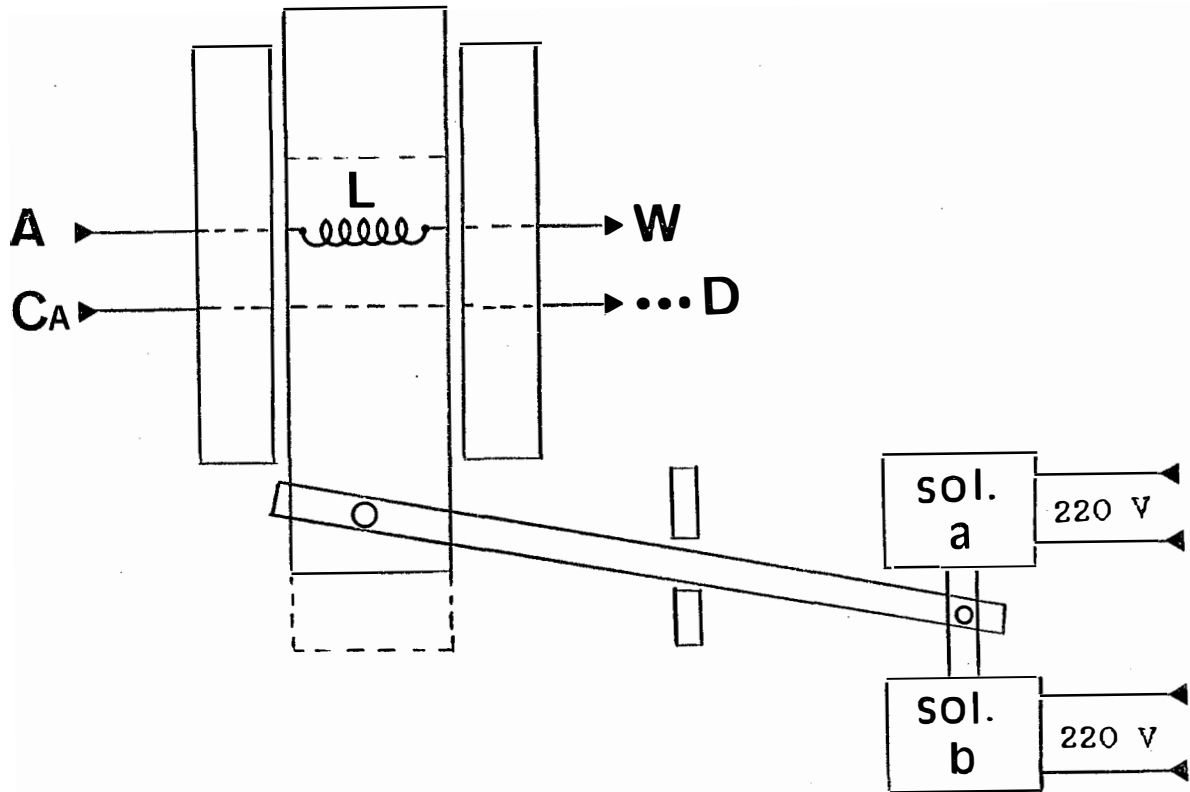


Fig. 8 - Diagrama de fluxo para análise de potássio em digerido de material vegetal e sódio em águas naturais.

A - aspiração da amostra. Vazão 5,0 ml/min.

Ca - água destilada. Vazão 9,0 ml/min.

D - detector (fotometro de chama, específico para estas espécies químicas).

L - alça de amostragem. 50 cm para sódio e 20 cm para potássio.

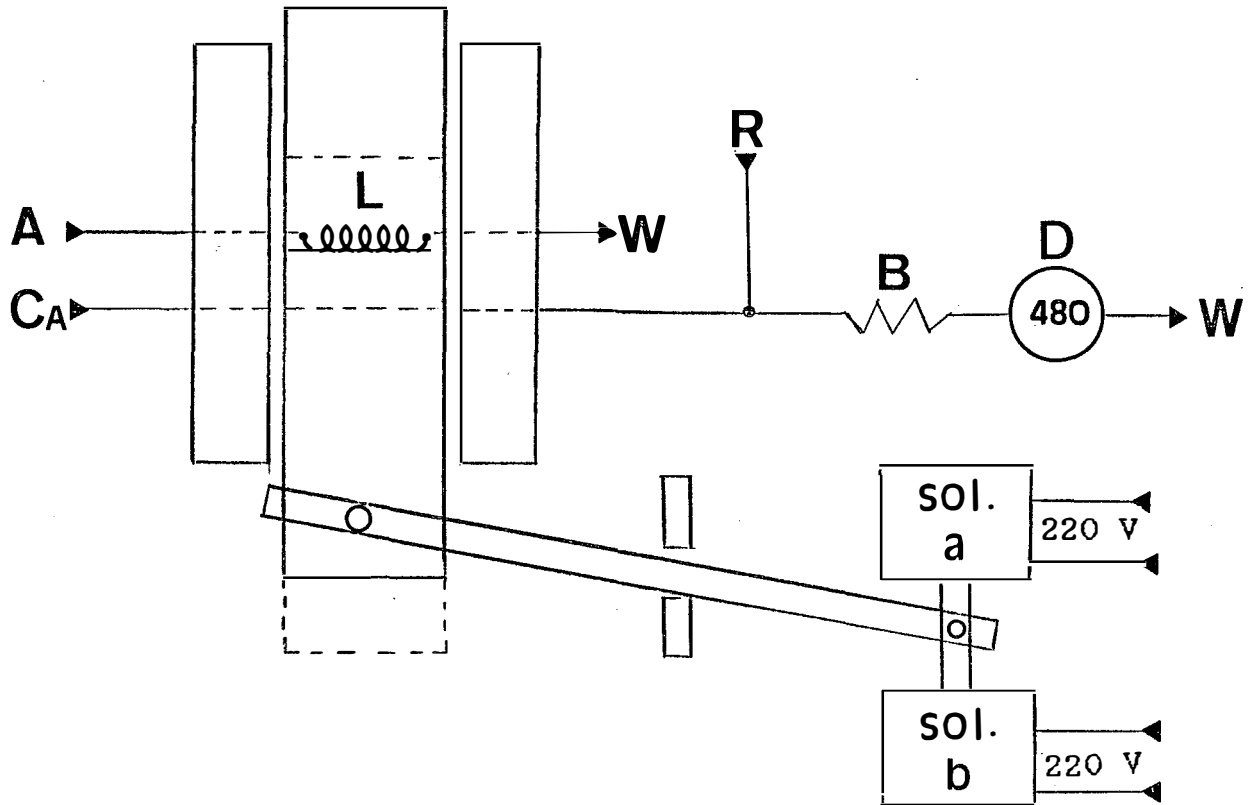


Fig. 9 - Diagrama de fluxo para determinação de cloreto em águas naturais.

- A - aspiração da amostra. Vazão 2,5 ml/min.
- Ca - água destilada. Vazão 10 ml/min.
- R - reagente para cloreto. Vazão 5,0 ml/min.
- B - bobina de reação. 200 cm.
- D - detector (espectrofotômetro)
- L - alça de amostragem. 50 cm.

7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando se propõe automação de um processo analítico, tem-se por objetivo realizar aquelas tarefas que normalmente são feitas pelo operador manualmente. Portanto o processo de automação deve em geral, efetuar as tarefas seguindo a mesma sequência do processo manual. É sempre o objetivo é facilitar o trabalho do operador e melhorar a qualidade dos resultados.

No caso da automação por meio de computador, o sucesso do propósito depende de 2 parâmetros: o "hardware" do microcomputador e o "software" desenvolvido para este fim. Neste trabalho o "hardware" foi considerado como sendo definitivo, e tentou-se desenvolver um "software" que possibilitasse automatizar o processo de análise química por injeção em fluxo. Após os testes de bancada, o mesmo foi submetido a testes de laboratório, cujos resultados

são apresentados neste capítulo e comparados com os obtidos em processo manual.

No processo manual, as leituras correspondentes a cada amostra, são obtidas medindo-se com a régua as alturas dos picos traçados pelo registrador potenciométrico. Assim, o erro intrínseco de medida é o mesmo para as amostras com concentração mais altas e mais baixas. Isso significa que, as amostras mais diluídas serão afetadas por um erro maior no cálculo de suas concentrações em relação as amostras mais concentradas.

Um dos testes feitos para verificar o desempenho do microcomputador, se refere a sua estabilidade ao longo do tempo, o que foi feito injetando-se o mesmo padrão por um longo período, e registrando-se as leituras no registrador potenciométrico e no microcomputador. Este procedimento foi efetuado para um padrão com concentração na ordem de 3 ppm, e outro de 150 ppm. Os resultados obtidos destes testes, são mostrados na tabela II.

Observa-se nesta tabela, que os dados referentes ao padrão de 146 ppm, a média obtida pelas leituras direta do microcomputador e pelo registrador potenciométrico, não diferem entre si, apresentando aproximadamente o mesmo desvio padrão e conseqüentemente o mesmo erro relativo. Entretanto, para o padrão de 2,96 ppm, as médias concordam entre si, porém, diferem quanto ao desvio padrão e o erro relativo. Isto está de acordo com o que foi comentado em parágrafo anterior, ou seja, para amostras mais diluídas, o erro intrínseco nas medidas manuais é o mesmo. No

TABELA II

Microcomp.	regist. pot.	Microcomp.	regist. pot.
Leituras baixas		Leituras altas	
2,96	2,99	147,3	147,1
2,98	3,01	148,0	147,8
2,95	2,94	146,1	146,0
2,96	2,93	145,5	145,4
2,97	2,95	146,1	146,9
2,94	2,98	145,6	146,0
2,90	2,93	148,0	148,1
2,94	2,98	147,0	147,0
2,96	2,96	145,8	145,3
2,96	2,98	147,0	147,1
2,93	2,94	147,5	147,3
2,96	2,99	145,8	145,3
2,94	2,95	146,0	146,0
2,96	2,91	146,5	146,3
2,97	2,98	147,0	147,0
2,96	2,97	145,9	146,0
2,96	2,92	146,1	145,8
2,95	2,92	147,0	146,8
2,94	2,97	146,9	147,1
2,98	2,99	145,5	145,7
$\bar{X} = 2,953$	$\bar{X} = 2,960$	$\bar{X} = 146,53$	$\bar{X} = 146,46$
$\Delta n-1 = 0,0184$	$\Delta n-1 = 0,028$	$\Delta n-1 = 0,079$	$\Delta n-1 = 0,800$
$\frac{\Delta n-1}{\bar{X}} = 0,6\%$	$\frac{\Delta n-1}{\bar{X}} = 1\%$	$\frac{\Delta n-1}{\bar{X}} = 0,5\%$	$\frac{\Delta n-1}{\bar{X}} = 0,5\%$

\bar{X} = média das leituras

$\Delta n-1$ = desvio padrão

caso do microcomputador, ele foi programado para aceitar leituras com erro relativo entre leituras da mesma amostra no máximo 0,5%. Os resultados da tabela II demonstram que para amostras com concentração mais baixas, a precisão dos resultados é melhor. Para as amostras mais concentradas a precisão tende a ser a mesma. Este teste foi repetido outras vezes, e os resultados mantiveram a mesma concordância.

Para completar os testes do desempenho do microcomputador e do "software" em questão, foram determinados sódio e potássio por fotometria de chama, cloreto e nitrato por espectrofotometria de absorção molecular e sulfato por turbidimetria. Os diagramas de fluxos são aqueles apresentados nas fig. 6, 7, 8 e 9 respectivamente, e os resultados são apresentados nas tabelas III, IV, V, VI e VII a seguir.

Analisando-se estas tabelas, observa-se que a diferença entre os dados obtidos pelo microcomputador e pelo registrador potenciométrico, situa-se na maioria dos casos menor que 1%, com exceção dos resultados da tabela VI cujos erros estão acima deste valor. Isto é explicado considerando-se que se trata de amostras extremamente diluídas, onde a relação sinal/ruído tende a prejudicar o resultado.

Em função dos testes da tabela II, acreditamos que os dados obtidos pelo microcomputador são mais confiáveis.

TABELA III

Determinação de Na em águas naturais.

Os dados são expressos em mg/l.

microcomputador	registrador potenc.
2,04	2,02
2,29	2,27
2,04	2,03
4,90	4,88
3,50	3,48
2,98	2,97
2,20	2,19

Segundo teste Tukey, não houve diferença significativa a nível de 1%.

TABELA IV

Determinação de sulfato em digeridos de plantas

Os dados são expressos em mg/l.

microcomputador	registrador potenc.
78,44	77,94
71,18	70,88
54,55	55,02
43,96	44,03
48,80	49,02
35,37	35,69
25,32	25,58
62,41	62,32

Segundo teste Tukey, não houve diferença significativa a nível de 1%.

TABELA V

Determinação de potássio em digeridos de material vegetal

Os dados são expressos em mg/l.

microcomputador	registrador potenc.
196,51	196,60
147,03	146,28
130,09	129,93
149,08	150,03
158,46	157,65

Segundo teste Tukey, não houve diferença significativa a nível de 1%.

TABELA VI

Determinação de nitrato em águas naturais.

Os dados são expressos em mg/l.

microcomputador	registrador potenc.
0,70	0,69
0,40	0,41
0,27	0,26
0,52	0,52
0,45	0,43
0,93	0,91
0,54	0,55
0,90	0,86

Segundo teste Tukey não houve diferença significativa a nível de 5%.

TABELA VII

Determinação de cloreto em águas naturais.

Os dados são expressos em mg/l.

microcomputador	registrador potenc.
3,31	3,32
4,39	4,35
3,27	3,28
4,94	5,00
10,66	10,68
10,95	11,02
14,71	14,82

Segundo teste Tukey, não houve diferença siginificativa a nível de 1%.

8 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com o microcomputador demonstram que o objetivo proposto foi alcançado, pois eles apresentam melhor precisão que os obtidos pelos métodos usuais. Isto se deve ao fato de o microcomputador trabalhar com erro relativo máximo em torno de 0,5% entre medidas da mesma amostra, para determinar se as aceita ou não, enquanto que no processo manual, o critério é do erro absoluto.

O "software" é capaz de tomar decisões quando a leitura ultrapassa o fundo de escala do conversor A/D (amostra muito concentrada), e também quando a reprodutibilidade das leituras, não é boa. Podemos então afirmar que, o mesmo é dotado de um certo grau de inteligência, o que ajuda no desempenho do sistema como um todo.

Na operação manual dos sistemas FIA, a velocidade analítica é dependente da constância do operador.

Entretanto, no emprego de microcomputador, uma vez fixados os parâmetros de tempo, ela é mantida, pois a única ação do operador é trocar de amostra toda vez que o microcomputador avisar. Isto evita esquecimento do operador, e melhora a relação consumo de reagentes versus número de amostras analisadas.

Os resultados demonstram que podemos abolir o emprego do registrador potenciométrico nas análises de rotina. Isto é muito importante, do ponto de vista do custo da instrumentação, pois basta observar que, o preço de um registrador potenciométrico é equivalente ao preço de aproximadamente 15 microcomputadores iguais a este. Por outro lado, temos ainda uma agilização na produção de dados analíticos, visto que, não será mais necessário medir-se os sinais gráficos para se calcular a concentração das espécies químicas analisadas.

Este "software" poderá ser melhorado acrescentando-se a ele rotinas matemáticas, de modo que, pode-se trabalhar com "carry over" até o segundo vizinho. Isto aumentaria a velocidade analítica e minimizaria o consumo de reagentes.

Ø - BIBLIOGRAFIA

- ARAÚJO, M.C.V.; PASQUINI, C.; BRUNS, R.E. - A fast procedure for standard additions in flow injection analysis. *Anal. chim. Acta*, Amsterdam, 171:337-343. 1985.
- BERGAMIN, Fo.,H.; MEDEIROS, J.X.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. - Solvent extraction in flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. *Anal. chim. Acta*. Amsterdam, 101:09-15, 1978b.
- BERGAMIN, Fo.,H.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. - A new device for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis. *Anal. chim. Acta*, Amsterdam, 91:427-431. 1978a.
- BERGAMIN, Fo.,H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; REIS, B.F. - Merging zones in flow injection analysis. Part.1. Double proportional injector and reagent consumption. *Anal. chim. Acta*. Amsterdam, 101:17-23. 1978c.

- BERGAMIN F.O., H.; REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G. - Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the $\mu\text{g/l}$ level in natural waters with pulsed reagent. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 111:81-89. 1980.
- BIBBERO, J.R. - Microprocessors in instruments and control. New York, Ed. John Wiley, 1977. 301 p.
- BOND, A.M.; JONES, R.D. - Microprocessor based tensammetric detection for liquid chromatography. Anal. chim. Acta, Amsterdam, 152:13-24. 1983.
- BONNELL, R.I.; DEFREESE, J.D. - Microprocessor ratemeter for kinetic determination. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 134:189-200. 1982.
- BONNELL, R.I.; DALLE-MOLLE, R.J.; DEFREESE, J.D. - Aids to software development for single - board microcomputers. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 134:179-188. 1982.
- FOYT, D.C. - A minicomputer - based system for process control, data acquisition, and data analysis in a diverse fast kinetics facility. Computers & Chemistry. Great Britain, 5:49-54. 1981.
- GINE, M.F.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; JACINTHO, A.O. - A simple procedure for standard additions in flow injection analysis spectrophotometric determination of nitrate in plant extracts. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 155:131-138. 1983.
- GUEVREMONT, R.; WHITMAN, J. - Automation of a graphite - furnace atomic absorption spectrometry systems with a

- Z-80 - based microcomputer. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 154:295-300. 1983.
- KARLBERG, B.; THELANDER, S. - Extraction based on the flow injection principle. Part.I - Description of the extraction system. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 98:01-07. 1978.
- KOUPPARIS, M.A.; WALCZAK, K.M.; MALMSTADT, H.V. - Automated determination of nitrate in waters with a reduction column in a microcomputer - based stopped flow sample processing system. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 142:119-127. 1982.
- KRUG, J.F.; BERGAMIN, F.O.H.; ZAGATTO, E.A.G.; JORGENSEN, S.S. - Rapid determination of sulphate in natural waters and plants digests by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, London, 102:503-508. 1977.
- KRUG, F.J.; REIS, B.F.; GINE, M.F.; FERREIRA, J.R.; JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G. - Zone trapping in flow injection analysis spectrophotometric determination of low levels of ammonium ion in natural waters. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 151:39-48. 1983.
- LUM, K.; NARANJIT, D.; RADZIUK, B.; THOMASSEN, Y. - A universal microcomputer interface for the rapid acquisition of data from atomic absorption spectrometers. Anal. chim. Acta. Amsterdam, 155:183-189. 1983.
- MARTIN, R.C.; FREISER, H. - Microcomputer controlled potentiometric analysis system. Anal. Chem. Washington, 51:803-807. 1979.

- McDONALD, D.C.; NEIL, R.S.- Interfacing an atomic absorption spectrometer with an inexpensive desktop computer. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 138:145-151. 1982.
- REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN F.O.H.; PESSEDA, L.C.R. - Zone sampling processes in flow injection analysis. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 123:221-228. 1981.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. - Flow injection analysis. Part.I - A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 78:145-157. 1975.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. - Flow injection analysis. New York, Ed. John Wiley, 1981, 207 p.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. - Stopped flow and merging zones - a new approach to enzymatic assay by flow injection analysis. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 106:207-224. 1979.
- SKINNER, J.M. - The application of computer techniques in chemical research. London, Institute of Petroleum, Ed p. hepple. 1972. 253 p.
- SMIT, H.C.; DUURSMA, R.P.J.; STEIGSTRA, H. - A microprocessor - based instruments for correlation chromatography and data processing. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 133:283-301. 1981.
- STIEG, S.; NIEMAN, T.A. - Microcomputer automated on-line reagent dilution system for stopped flow instrumentation. *Ana. chem. Washington*, 52:796-800. 1980.

- STEWART, K.K.; BROWN, J.F.; GOLDEN, B.M. - A microprocessor control system for automated multiple flow injection analysis. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 114:119-127. 1980.
- STEWART, K.K. - Flow injection analysis. A review of its early history. *Talanta, london*, 28:189-797. 1981.
- STEWART, K.K.; BEECHER, G.R.; HARI, P.E. - Rapid analysis of discrete samples. The use of non segmented, continuous flow. *Anal. Biochem. New York*, 10(1):167-173. 1976.
- TROJANOWICZ, M.; HULANICKI, A.; MATUSZEWSKI, W.; PALYS, M. - Flow injection catalytic determination of molybdenum with biamperometric detection in a microprocessor controlled system. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 188:165-175. 1986.
- VALCARCEL, M. & CASTRO, M.D.L. - Análises por inyección in flujo. Cordoba - Espana. Imprenta S. Pablo. 1984. 450 p.
- YAAKOV, S.B.; RAVIC, R.; GUTERMAN, H.; DAYAN, A.; LAZAR, B. - Application of personal microcomputers in the analytical laboratory. I - Potentiometric analysis. *Talanta, london*, 29:267-274. 1982.
- ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; BERGAMIN, F. H.; KRUG, F.J. - Isothermal distillation in flow injection analysis. Determination of total nitrogen in plant material. *Anal. chim. Acta. Amsterdam*, 109:45-54. 1979.