
DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E *SOFTWARE* PARA CONTROLE, AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS ANALÍTICOS

Sergio Vicente Denser Pamboukian*
Jairo José Pedrotti*

Resumo

Este artigo descreve o trabalho desenvolvido pelo grupo de Pesquisa CNPq “Laboratório de Química Analítica Instrumental” liderado por pesquisadores da Escola de Engenharia e do Centro de Ciências e Humanidades da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Uma das linhas de pesquisa do grupo aborda o desenvolvimento de instrumentação e métodos analíticos combinados com sistemas de análise por injeção em fluxo para aplicação em amostras de interesse ambiental, alimentício e clínico.

Palavras-chave: Análise de injeção em fluxo, aquisição e tratamento de dados analíticos, LabView.

* Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

1 INTRODUÇÃO

A instrumentação analítica tem sofrido um rápido e acentuado desenvolvimento nos últimos anos, resultante do progresso de diversas áreas, em especial da eletrônica e da ciência da computação. Entretanto, esse avanço não tem sido transferido para os laboratórios didáticos, onde predominam ainda equipamentos manuais de saída analógica ou digital nos quais as medidas são efetuadas ponto a ponto. Esse procedimento consome muito tempo e exige do aluno a execução de tarefas consideradas tediosas e repetitivas.

Com a popularização dos microcomputadores pessoais, resultante do seu barateamento e do rápido avanço na sua capacidade e velocidade, a sua introdução nos laboratórios de ensino, em particular da química analítica instrumental, para controle da instrumentação, aquisição, tratamento e apresentação das informações analíticas em gráficos no monitor de vídeo para a inspeção visual pelo aluno operador, tem despertado interesse crescente. O impacto dessa tecnologia no laboratório didático tem como grande benefício a mudança do papel do estudante, que deixa de ser um simples manipulador de equipamentos e passa a se dedicar mais à idealização e interpretação dos experimentos.

Nesse contexto, pesquisadores da Escola de Engenharia e do Centro de Ciências e Humanidades da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM) uniram-se, em 1998, com o objetivo de formar um grupo de pesquisa para desenvolver instrumentação analítica de baixo custo (*hardware* e *software*) que pudesse substituir alguns procedimentos de análise que eram realizados manualmente ou com o auxílio de equipamentos importados de custo elevado.

Na última década, foram desenvolvidos vários projetos de pesquisa com apoio do Mack Pesquisa e colaboração de estudantes de iniciação científica. Criaram-se sistemas (*software* e *hardware*) para análise de soluções em fluxo e também para realização de análises por meio de outros métodos eletroanalíticos (amperometria e voltametria). Esses estudos geraram vários trabalhos apresentados em congressos e publicados em revistas de circulação nacional e internacional.

2 SISTEMAS DE AQUISIÇÃO DE DADOS, MONITORAMENTO E CONTROLE

Os computadores são utilizados para controlar uma ampla gama de sistemas, que abrangem desde simples máquinas domésticas até completas instalações de produção,

interagindo diretamente com dispositivos de *hardware* que funcionam como sensores e atuadores. Os sensores coletam dados do ambiente e os atuadores modificam de alguma forma o ambiente do sistema (SOMMERVILLE, 2003).

Esses sistemas são conhecidos como sistemas de aquisição de dados (*data acquisition systems*), monitoramento e controle. Os sistemas de monitoramento verificam continuamente os sensores e executam ações, dependendo dos valores desses sensores. Os sistemas de monitoramento e controle são similares aos de monitoramento, porém enviam sinais aos atuadores em resposta aos valores dos sensores. Os sistemas de aquisição de dados coletam dados dos sensores para posterior processamento e análise.

Quando o tempo é crítico, o sistema é conhecido como sistema de tempo real. Nesse tipo de sistema, o funcionamento correto depende dos resultados produzidos por ele e do tempo em que esses resultados são produzidos.

A aquisição de dados é um processo de amostragem de sinais que mede o valor de uma grandeza física do mundo real (temperatura, por exemplo) e converte essas informações analógicas em valores numéricos digitais que podem ser manipulados pelo computador. Em geral, esse sistema é composto por sensores, que convertem parâmetros físicos em sinais elétricos, circuitos condicionadores de sinal, que ajustam os sinais dos sensores para um formato que pode ser convertido para a forma digital, e conversores A/D (*analog to digital*), que convertem os sinais condicionados em valores digitais que podem ser lidos pelo computador.

As aplicações de monitoramento e controle envolvem atuadores, que convertem sinais elétricos em ações que modificam o comportamento do sistema e conversores D/A (*digital to analog*), que convertem os valores digitais fornecidos pelo computador em sinais analógicos que podem ser aplicados aos atuadores.

Essas aplicações podem ser controladas por *softwares* desenvolvidos em diversas linguagens de programação, como Basic, C, Fortran, Java, Lisp e Pascal, ou também por ferramentas e linguagens especializadas nesse tipo de sistema, como LabView e Matlab.

3 SOFTWARE E HARDWARE PARA SISTEMAS DE AQUISIÇÃO DE DADOS, MONITORAMENTO E CONTROLE

Em nossas pesquisas, foram utilizadas basicamente duas interfaces de *hardware* para aquisição de dados. Primeiramente, usou-se a placa de aquisição de dados PCL-711S da empresa Advantech e, posteriormente, a placa de interfaceamento NI USB-6281 da National Instruments.

A placa PCL-711S compatível com PCs com *slot* ISA tem oito entradas de 12 *bits* analógicas (conversores A/D), uma saída 12 *bits* analógica (conversor D/A), 16 entradas digitais e 16 saídas digitais. As entradas analógicas (*analog input*) utilizam conversores A/D para a aquisição de dados analógicos, como níveis de absorbância registrados por um espectrofotômetro ou informações provenientes de algum outro tipo de detector.

As saídas analógicas (*analog output*) utilizam conversores D/A para enviar informações aos atuadores e periféricos e podem ser utilizadas, por exemplo, para ajustar a velocidade de rotação de uma bomba peristáltica.

As entradas e saídas digitais (*digital input/output*) têm apenas os níveis 0 e 1, representadas fisicamente por tensões de 0V e 5V, respectivamente. Podem ser utilizadas para ligar ou desligar um equipamento, inverter a direção de fluxo de uma válvula solenoide, entre outras ações.

Os *softwares* utilizados para controlar um sistema de aquisição, monitoramento e controle baseado na placa PCL-711S podem ser desenvolvidos em vários ambientes de programação (Visual Basic, Delphi e outros) com os *drivers* fornecidos pelo fabricante.

No desenvolvimento deste projeto, optou-se pelo Delphi, que é um ambiente de desenvolvimento integrado (*integrated development environment* – IDE) que utiliza a linguagem Object Pascal para o desenvolvimento de aplicações com interfaces gráficas para o ambiente Windows (BARROS et al., 2006). Esse ambiente foi lançado em 1995 pela empresa Borland Software Corporation e, com o passar dos anos, desenvolvido e atualizado por várias empresas como a Inprise, CodeGear e Embarcadero Technologies. O Delphi utiliza conceitos de programação orientada a objetos e também de programação orientada a eventos.

A placa de interfaceamento NI USB-6281 da National Instruments é conectada ao computador através de uma porta USB e tem 16 entradas de 18 *bits* analógicas (conversores A/D), duas saídas de 16 *bits* analógicas (conversor D/A) e 24 canais digitais bidirecionais (Figura 1).

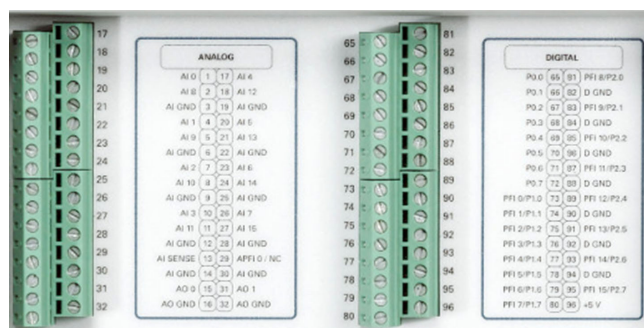


Figura 1 Placa NI USB-6281 da National Instruments.

Os *softwares* utilizados para controlar um sistema de aquisição, monitoramento e controle baseado na placa NI USB-6281 da National Instruments são desenvolvidos por meio do ambiente de programação LabView.

O LabView é um ambiente de programação gráfica muito usado no desenvolvimento de sistemas de monitoramento, aquisição e controle. Utiliza uma interface intuitiva composta por ícones e fios de conexão (*wires*) semelhante a um fluxograma. Oferece integração com milhares de dispositivos de *hardware* e fornece centenas de bibliotecas para análise avançada e visualização de dados. É uma plataforma disponível para diversos sistemas operacionais e, desde sua introdução em 1986, tem se tornado líder na indústria (NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION, 2010).

Diferentemente das linguagens de programação baseadas em texto, como C++, Pascal, Java e outras, o LabView é um ambiente de programação que utiliza ícones e fios de conexão em substituição ao texto. Ao contrário das linguagens baseadas em texto, em que a sequência de instruções determina a ordem de execução do programa, o LabView utiliza um estilo de programação (*dataflow programming*) em que o fluxo de dados determina a ordem de execução (NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION, 2009).

4 PROJETOS DESENVOLVIDOS

Entre os projetos desenvolvidos pelo grupo nessa linha de pesquisa, destacam-se: sistema eletroanalítico polifuncional (SEP), sistemas de aquisição e análise de informações espectrofotométricas, amperométricas e potenciométricas, e sistema automatizado de análise por injeção em fluxo (FIA).

4.1 Sistema eletroanalítico polifuncional (SEP)

As técnicas voltamétricas e amperométricas caracterizam-se por oferecer boa seletividade, altíssima sensibilidade, ampla faixa linear de resposta (tipicamente entre 10^{-3} e 10^{-8} mol L⁻¹), resposta rápida mesmo em baixas concentrações (diferença em relação aos métodos potenciométricos), portabilidade (permite fazer as medições no local de interesse), exequibilidade de pré-concentração no próprio eletrodo por adsorção ou eletrodeposição de espécies orgânicas e inorgânicas, e a possibilidade de fazer especificação. A disponibilidade de uma instrumentação versátil combinada com baixo custo para uso dessas técnicas constitui-se numa ferramenta analítica atrativa.

Dentro desse contexto, desenvolveu-se um sistema eletroanalítico polifuncional (SEP) capaz de efetuar as principais técnicas voltamétricas e amperométricas, controlado

por um microcomputador Pentium com frequência de *clock* de 300 MHz. O SEP utiliza uma placa padrão modelo PCL 711S (Advantech Co.) que dispõe de conversores D/A e A/D de 12 *bits* e linhas de controle de entrada e saída digital para a comunicação do microcomputador com o *hardware* do sistema eletroanalítico. Escrito em linguagem Object Pascal (ambiente Delphi 5.0), o programa computacional permite ao operador a seleção das modalidades de voltametria de varredura linear, cíclica, pulso normal, pulso diferencial e de redissolução, bem como as técnicas de amperometria DC, pulso normal e pulso reverso. Os valores de potencial aplicados no eletrodo de trabalho são selecionados entre $\pm 2,500$ V. Para o controle do potencial na célula eletroquímica, o SEP incorpora um potenciostato, centrado no uso de amplificadores operacionais do tipo LF 351, com compliância de ± 13 V. O circuito do conversor de corrente-tensão opera nas escalas de corrente de 1.000, 100, 10, 1 e 0,1 μA . A escolha da sensibilidade de corrente pode ser feita de modo manual, clicando sobre o ícone do valor desejado na página de rosto da técnica selecionada, ou de modo automático, transferindo ao equipamento a incumbência da seleção do valor adequado. Um circuito *sample and hold* posicionado na saída do conversor de corrente-tensão efetua a amostragem do sinal de corrente durante 16,7 ms e transfere os valores obtidos para a entrada do conversor A/D. Durante a elaboração dos experimentos, os sinais de corrente são apresentados em gráfico no monitor de vídeo do SEP para o acompanhamento do perfil das medições obtidas. Após a confecção das medições, os valores de corrente e de potencial podem ser armazenados em formato apropriado para a posterior análise das informações e transferidos para uma impressora para registro em papel ou descartados. Voltamogramas cíclicos obtidos com o SEP de uma solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em meio de Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} empregando um eletrodo de disco de ouro (área de 1 mm^2) como eletrodo de trabalho são ilustrados na Figura 2.

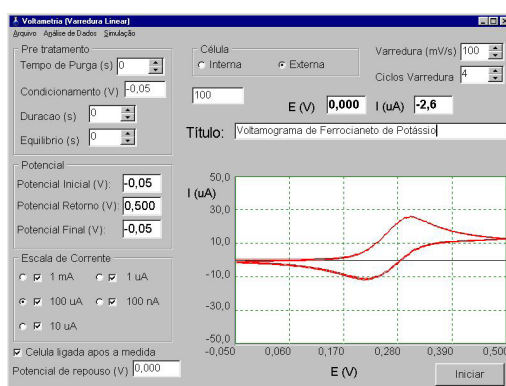


Figura 2 Voltamogramas cíclicos de uma solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em meio de Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: disco de ouro de 1 mm^2 .

4.2 Sistemas de aquisição e análise de informações espectrofotométricas, amperométricas e potenciométricas

Um programa em linguagem Object Pascal foi desenvolvido para aquisição, apresentação e tratamento de dados espectrofotométricos, amperométricos e potenciométricos em sistemas analíticos combinados com análise de soluções em fluxo. Para o interfaceamento do microcomputador Pentium 400 MHz com o espectrofotômetro comercial Femto modelo 435, empregou-se uma placa padrão modelo PCL 711 s (Advantech Co.) que dispõe de um conversor analógico de 12 *bits* e linhas de controle. A inspeção visual das condições experimentais e o registro do sinal de absorbância em função do tempo são acompanhados através do monitor de vídeo. Finalizado o experimento, o programa permite a gravação dos sinais de absorbância em arquivos para posterior apresentação dos registros em papel e/ou em formato ASCII para o tratamento das informações por meio de aplicativos como Origin ou Excel. Entre as vantagens da aquisição de dados por meio do microcomputador em relação ao sistema tradicional de apresentação dos sinais analíticos sobre um registrador potenciométrico, destacam-se custo menor, maior precisão, flexibilidade e rapidez no tratamento das informações analíticas.

Um dos atrativos das técnicas amperométricas é a determinação de baixas concentrações de espécies eletroativas. À medida que a concentração do material eletroativo na solução amostra decresce, torna-se necessário aumentar a sensibilidade do sinal de corrente a fim de melhorar a definição do sinal analítico. Nessas condições, o ruído superposto ao sinal também aumenta. Um modo simples de minimizar o ruído é inserir na saída do conversor de corrente-tensão (circuito medidor de corrente) um circuito RC analógico com constante de tempo que assegure a filtração do ruído sem distorcer significativamente o sinal analítico.

Com a aquisição de dados por meio do interfaceamento com microcomputadores, a alternativa mais favorável é o uso de filtros digitais para minimizar a contribuição do ruído sobre o sinal analítico. Nesse sistema computacional, incorporaram-se os algoritmos de média móvel, Zavitzky-Golay e transformada de Fourier que podem ser aplicados sobre o registro original ou sobre um sinal analítico previamente tratado. Um exemplo da aplicação do filtro digital sobre sinais de corrente de oxidação eletroquímica de ácido ascórbico a ácido de-hidroascórbico sobre eletrodo de ouro (+0,6 V *versus* Ag/AgCl) é ilustrado na Figura 3. Os sinais apresentados na Figura 3A foram obtidos após injeções sucessivas de 250 µL de solução de ácido ascórbico, na faixa de concentração de 10^{-7} mol L⁻¹, em meio de tampão acetato-ácido acético de 0,10 mol L⁻¹ e pH 4,0. Observa-se um ruído intenso superposto ao sinal analítico. Os sinais de pico correspondentes à concentração de 1×10^{-7} mol L⁻¹ em ácido ascórbico são fortemente mascarados pela relação sinal/ruído desfavorável. A aplicação do algoritmo de

média móvel sobre o registro original permite minimizar acentuadamente o ruído de alta frequência, conforme ilustra a Figura 3B. O resultado é a obtenção de sinais de pico bem definidos e uma linha-base isenta de ruído, um atrativo quando se deseja trabalhar com baixos níveis de concentração. O desvio padrão relativo dos sinais de corrente de pico referentes a cada concentração é inferior a 0,7%. As perturbações acentuadas que se observam sobre o sinal da corrente residual no final da série de medições são resultantes da passagem de microbolhas de ar sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O rápido restabelecimento da corrente residual é assegurado pelas características hidrodinâmicas favoráveis da célula eletroquímica, que garante a remoção automática das microbolhas de ar através do fluido transportador, sem a necessidade de interrupção das medições.

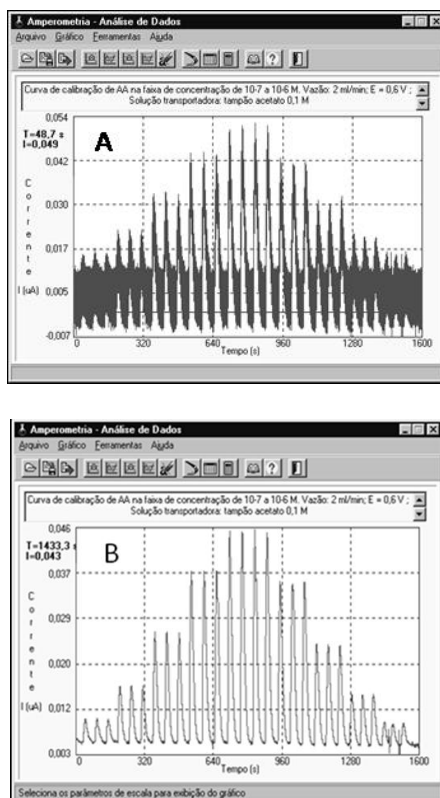


Figura 3 Página de *Análise de Dados* ilustrando sinais de corrente anódica obtidos pela injeção sucessiva de ácido ascórbico nas faixas de concentração (a) 1,0, (b) 2,5, (c) 5,0, (d), 8,0 e (e) $10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de ouro. (A) Sinais de corrente de pico com acentuado ruído superposto. (B) Sinais de corrente após a aplicação do filtro de média móvel. Condições experimentais: eletrólito de suporte: tampão acetato-ácido acético de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 4,0; vazão: $2,0 \text{ L min}^{-1}$; potencial do eletrodo de trabalho: $+0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl.

4.3 Sistema automático de análise por injeção em fluxo (FIA)

Um método de análise por injeção em fluxo (FIA) consiste na injeção de um volume reprodutível de amostra dentro de um fluxo de reagentes, de modo que a reação no interior de um tubo transportador seja processada até alcançar o detector. Em função da existência de gradientes de concentração dentro do fluido transportador e pelo fato de a medida ser efetuada com a zona de amostra em movimento em relação ao detector, obtém-se um sinal transiente, cuja altura ou área pode ser relacionada com a concentração da espécie química de interesse (RUZICKA; HANSEN, 1988; HORVAI; PUNGOR, 1989; KARLBERG; PACEY, 1989).

Os sistemas analíticos em fluxo mostram-se eficientes não apenas para a reação e detecção de espécies em solução, mas também para atender à crescente necessidade de dinamizar operações contínuas em fluxo, tais como amostragem, filtração, diluição, extração por solventes, pré-concentração, diálise e desgaseificação de soluções, entre outras.

O desenvolvimento de sistemas analíticos automatizados, no entanto, tem sido limitado pela dificuldade de combinar controle e aquisição das informações analíticas em tempo real associada com programas amigáveis ao operador. Rotinas de controle da vazão do fluido transportador, do injetor de amostras e de operações em fluxo, incluindo desgaseificação de soluções, diálise e difusão gasosa, são ainda realizadas de modo manual, exigindo a intervenção de um operador. Em sistemas de análise em fluxo combinado com célula de difusão gasosa, por exemplo, a interrupção da vazão no canal receptor durante um intervalo definido de tempo permite efetuar etapa de pré-concentração com aumento significativo na sensibilidade do método. Esse tipo de procedimento exige, no entanto, controle preciso de temporização no acionamento e na desativação da bomba peristáltica para assegurar boa precisão na obtenção das informações analíticas. Nesse contexto, foi desenvolvido um sistema (*software e hardware*) capaz de impulsionar o fluido transportador no sistema de análise em fluxo, de acordo com a vazão estipulada pelo operador, através de uma bomba peristáltica com conexão RS-232; aspirar as soluções para preenchimento automático das alças de amostragem, utilizando um minicompressor de ar; efetuar automaticamente a injeção de amostras; e gerenciar a direção de fluxo das soluções por meio do acionamento de válvulas solenoides.

Para esse sistema, utilizaram-se um microcomputador padrão IBM-PC provido de processador Intel® Pentium® 4 3.0 GHz e 1.0 GB de memória RAM, uma placa de interfaceamento modelo USB-6281 (National Instruments) e o ambiente de programação LabView.

A Figura 4A ilustra um sistema de análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica, provido de injetor automático, baseado em válvulas solenoides.

Nesse sistema FIA, o preenchimento de alça de amostragem e a injeção do volume de amostra são feitos sem a interferência do operador. A Figura 4B ilustra a sequência de operação das válvulas solenoides para elaboração desses procedimentos. O ciclo de operação, incluindo a amostragem completa do sinal de pico, é concluído em 120 segundos. O número de ciclos efetuados durante o trabalho analítico é estabelecido pelo operador, que define o tempo total de aquisição de dados. Esse tempo pode ser estendido de 120 segundos a 24 horas ou interrompido em qualquer momento, sem, no entanto, perder as informações armazenadas até o instante em que a paralisação foi requerida.

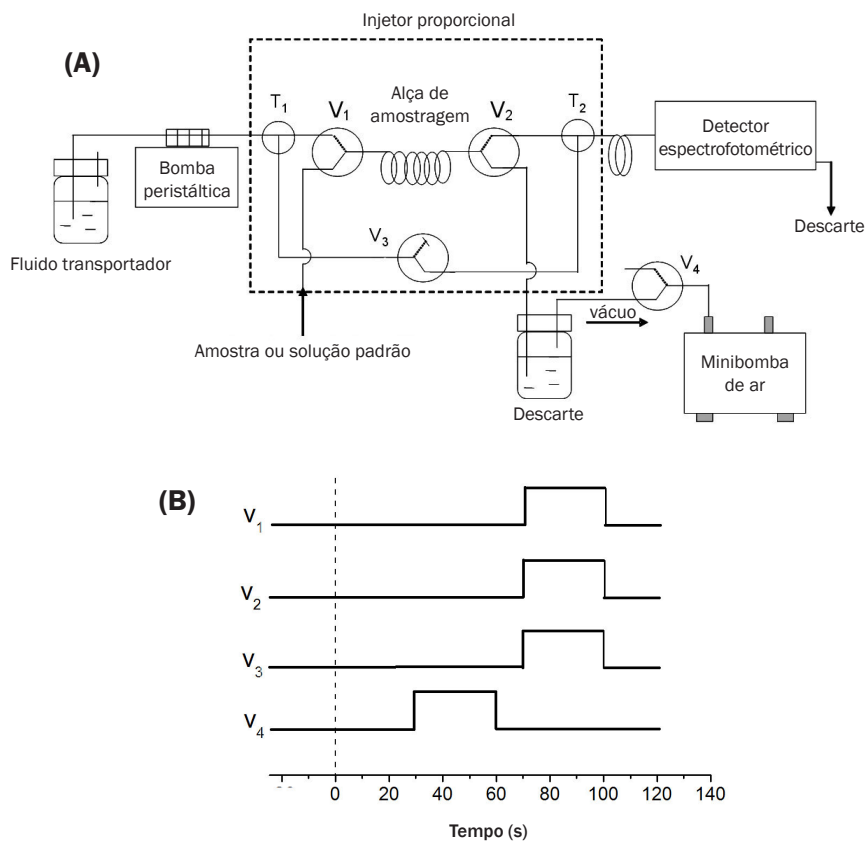


Figura 4 (A) Sistema de análise por injeção em fluxo com detecção espectrofotométrica. As válvulas solenoides V_1 , V_2 , V_3 e V_4 controlam o preenchimento da alça de amostragem com a solução amostra e injeção no percurso analítico. (B) Sequência operacional das válvulas solenoides no sistema analítico. A linha pontilhada indica o início de operação do sistema.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A instrumentação desenvolvida é versátil, de baixo custo e contempla programas computacionais com interfaces amigáveis ao operador. O sistema eletroanalítico possibilita a execução das principais técnicas amperométricas e voltamétricas para uso em experimentos didáticos e em análise de rotina.

O programa de aquisição de dados é robusto, fácil de operar e permite a apresentação e o tratamento de sinais de absorbância, corrente e potencial obtidos com instrumentação comercial e não comercial associada com sistema de soluções em fluxo. Um tópico de ajuda, contendo o diagnóstico de erros, auxilia os operadores de menor experiência com a técnica de análise de soluções em fluxo na resolução de problemas práticos mais simples. A exportação dos dados para aplicativos comerciais com recursos quimiométricos avançados aumenta a flexibilidade e a precisão no tratamento dos dados.

O sistema de análise em fluxo controlado pelo LabView confere maior flexibilidade no controle da instrumentação e permite o monitoramento, em tempo real, de todos os parâmetros selecionados. Quando necessárias, modificações nos parâmetros podem ser realizadas durante as medições, sem a necessidade de interromper a execução da programação.

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL INSTRUMENTATION AND SOFTWARE CONTROL, ACQUISITION AND TREATMENT OF ANALYTICAL DATA

Abstract

This article describes the work developed by CNPq Research Group “Laboratório de Química Analítica Instrumental” led by researchers from Escola de Engenharia and Centro de Ciências e Humanidades of the Universidade Presbiteriana Mackenzie. One research line of this group addresses the development of analytical methods and instrumentation combined with flow injection analysis for applications in environmental, food and clinical area.

Keywords: Flow injection analysis, acquisition and processing of analytical data, LabView.

REFERÊNCIAS

- BARROS, E. A. R. et al. *Delphi para universitários*. 3. ed. São Paulo: Páginas e Letras, 2006.
- HORVAI, G.; PUNGOR, E. Comparative study on the precision of potentiometric techniques applied with ion-selective electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, v. 21, n. 1, p. 287-294, 1989.
- KARLBERG, B.; PACEY, G. E. *Flow injection analysis: a practical guide*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION. Introduction to LabView hands on. Disponível em: <<http://www.df.unibo.it/star/pdf/DOC-LabVIEW.pdf>>. Acesso em: 5 maio 2009.
- _____. What is LabView? Disponível em: <<http://www.ni.com/labview/whatis>>. Acesso em: 7 abr. 2010.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. *Flow injection analysis*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- SOMMERVILLE, I. *Engenharia de software*. 6. ed. São Paulo: Addison-Wesley, 2003.

Contato

Sergio Vicente Denser Pamboukian
e-mail: sergiop@mackenzie.br