

se limita a um ligeiro aumento da altura de pico com este parâmetro experimental enquanto que, para o eléctrodo de catião cálcio, a influência de VI se manifesta também num aumento dos valores do declive de cerca de 2 mV/dec e da ordenada na origem de cerca de 10 mV quando o referido parâmetro aumentou de 125 para 175 ul.

Efeito de a e L na resposta em sistemas de FIA. O estudo da influência dos parâmetros geométricos da célula sanduíche na resposta dos eléctrodos em sistemas de FIA permitiu verificar que só o parâmetro L tinha influência apreciável na resposta, mas apenas quanto à velocidade de amostragem e para o eléctrodo de catião prata(I) (ver fig. 3).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, permitiram concluir que, em sistemas de FIA de baixa dispersão como os que foram ensaiados, a velocidade de resposta dos eléctrodos é o factor principal que determina o seu comportamento. Quanto aos parâmetros geométricos da célula sanduíche, apenas o parâmetro L influencia a resposta destes detectores: se a velocidade de resposta é elevada a diminuição de L aumenta a velocidade de amostragem.

Agradecimentos: Agradece-se o suporte financeiro do INIC, Linha 4A do CIQ(UP).

- [1] Alegret, Alonso, Bartroli, Lima, Machado e Paulis, *Anal. Lett.*, 18, 2291 (1985)
- [2] Alegret e Machado, *Extension to Enzymatic Electrodes of a General Procedure for the Construction of Flow-Through ISEs Based on the use of Conductive Epoxy as Support of the Sensor*, em Guibault e Mascini (eds), *Analytical Uses of Immobilized Biological Compounds for Detection. Medical and Industrial Uses*, Reidel, 1988, p.309
- [3] G.J. Moody, B.B. Saad e J.D.R. Thomas, *Analyst*, 114, 15 (1989)
- [4] S. Alegret e E. Martinez-Fabregas, *Biosensors*, 4, 287 (1989)

REALIZAÇÃO DE UMA INTERFACE MICROBALANÇA - MICROCOMPUTADOR

Luís Filipe B. Ribeiro; Carlos Alberto B. Silva

Dep. Electrónica

Maria Teresa S. R. Gomes; Armando C. Duarte; João António B. P. Oliveira

Dep. Química

Universidade de Aveiro

3800 AVEIRO

Portugal

RESUMO - A fim de automatizar a aquisição de dados de uma microbalança, desenvolveu-se e construiu-se uma interface a um computador PC compatível. Os resultados recebidos no computador são armazenados num ficheiro, a intervalos de tempo seleccionáveis por "software". Este programa, escrito em linguagem C, permite ainda o tratamento dos dados de molde a terminar automaticamente a aquisição uma vez verificado um critério de estabilidade pré-definido.

INTRODUÇÃO - As microbalanças baseadas em cristais piezoeléctricos de quartzo são transdutores sensíveis a variações de massa da ordem do nanograma. São essencialmente constituídas por um cristal de quartzo AT cuja frequência de oscilação é inversamente proporcional à massa nele depositada.

Em 1959 Saurbrey desenvolveu uma relação empírica, válida para cristais AT, entre a variação da frequência de ressonância do cristal e a massa nele depositada.

$$\Delta f = -2.3 \times 10^6 F^2 \frac{\Delta m}{A}$$

em que Δf representa a variação de frequência (Hz) devida ao recobrimento, F a frequência de ressonância do cristal (MHz) antes do recobrimento, Δm a massa (g) do recobrimento, e A a área (cm²) recoberta.

De acordo com esta equação, um cristal de 9 MHz tem uma sensibilidade de cerca de 400 Hz / μ g. Quando um gás é adsorvido num recobrimento adequado, ou um metal (ou outro sólido) é depositado no

cristal, a frequência de vibração do cristal varia proporcionalmente à sua concentração.

Pretendendo utilizar estas microbalanças como detectores de poluentes (sólidos ou gasosos), a sua utilização intensiva implica necessariamente automatizar a aquisição de dados. Fomos todavia confrontados com o elevado preço dos frequencímetros providos de portos de ligação (RS - 232 ou IEEE - 488) a micro-computadores. Decidimos assim construir a nossa própria interface que se revelou muito mais económica e flexível do que aparelhos similares existentes no mercado.

DESCRIÇÃO DO CIRCUITO - O diagrama de blocos do conjunto microbalança - interface - micro-computador encontra-se representado na Fig. 1, e o esquema electrónico da interface na Fig. 2.

A microbalança é constituída por dois cristais piezoeléctricos (referência e trabalho), cujos circuitos osciladores são baseados em inversores TTL 74LS04. As frequências de oscilação de cada um destes cristais são enviadas a um "flip-flop" 74LS74, configurado de modo a que a frequência do sinal de saída corresponda à diferença das frequências de entrada. Após filtragem dos sinais de frequência superior a 32 KHz, este sinal é enviado para a interface.

A unidade de relógio consiste num cristal de quartzo de frequência 2.4576 MHz, cujo circuito oscilador é análogo ao anteriormente descrito. Esta frequência é seguidamente alimentada a um conjunto de três divisores 74LS393 (U2, U7, e U8) dispostos em cascata, cujas saídas vão alimentar a unidade de controlo. Esta unidade, que controla a aquisição e saída de resultados, fornece os sinais de relógio para a unidade de contagem (A, RST), tampão (A, OE1, OE2), registo de deslocamento (UE, CP, PE) e multiplexador (START, STOP).

O sinal da diferença de frequências proveniente da microbalança, temporizado pela unidade de controlo, é enviado para o contador que consiste num conjunto de dois CI 74LS393 (U10, U11) em cascata. Embora estes integrados sejam de 8 bits (2 x 4), só se utilizam 14 bits, reservando-se 2 para a identificação de começo (start bit = 0) e de fim (stop bit = 1). Cada um dos conjuntos de 7 bits (LSB e MSB) é enviado de forma paralela para um tampão 74LS373 (U12, U13). A conversão paralelo-série é realizada por um registo de deslocamento 74LS165 (U14), que recebe cada conjunto de 8 bits, LSB seguido de MSB, e os envia sequencialmente para um multiplexador 74LS153 (U15). Como os níveis TTL não são compatíveis com a especificação do porto RS-232, é ainda necessário que os sinais passem por um ajustador de níveis LT1180 (U19).

OPERAÇÃO E SOFTWARE - Esta interface permite um período de contagem de cerca de 1.17 s. O valor máximo da frequência a medir é 32 KHz, e a sua precisão encontra-se limitada pelo número de bits utilizados, o que, embora seja plenamente satisfatório para as necessidades presentes, poderá ser limitativo noutras aplicações. Neste caso uma solução que não envolva uma alteração profunda na concepção da interface, implicará uma alteração global dos sinais de relógio da unidade de controlo, o que será conseguido com modificações ao nível de hardware.

O programa de controlo da interface, escrito em linguagem C, permite:

- Terminar a aquisição de dados uma vez verificado um critério de estabilidade baseado na comparação dos valores das médias e variâncias de conjuntos sucessivos de 50 resultados. É nossa intenção modificar o programa de modo a incluir um critério de estabilidade baseado na análise de séries temporais.
- Armazenar os dados em ficheiro a intervalos de tempo seleccionados.

CONCLUSÕES - Além das vantagens, para o utilizador, inerentes à utilização de um programa especificamente concebido para esta aplicação, esta interface é muito mais barata, versátil e ocupa um espaço muito mas reduzido do que um frequencímetro com saída para computador.

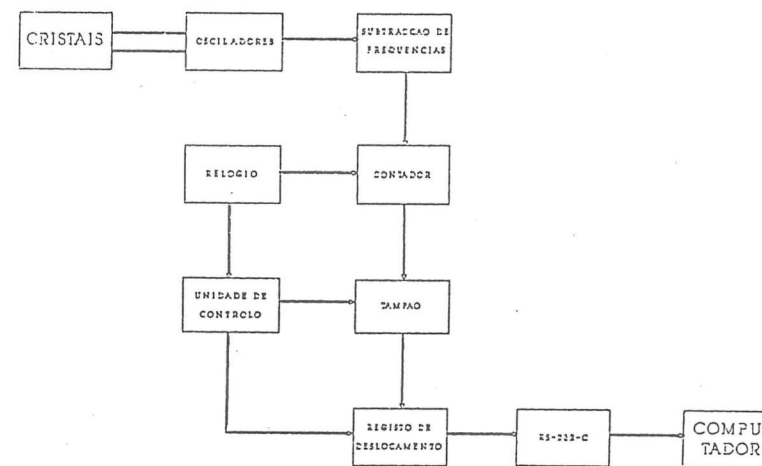


Fig. 1 - Diagrama de blocos do conjunto microbalança - interface - microcomputador

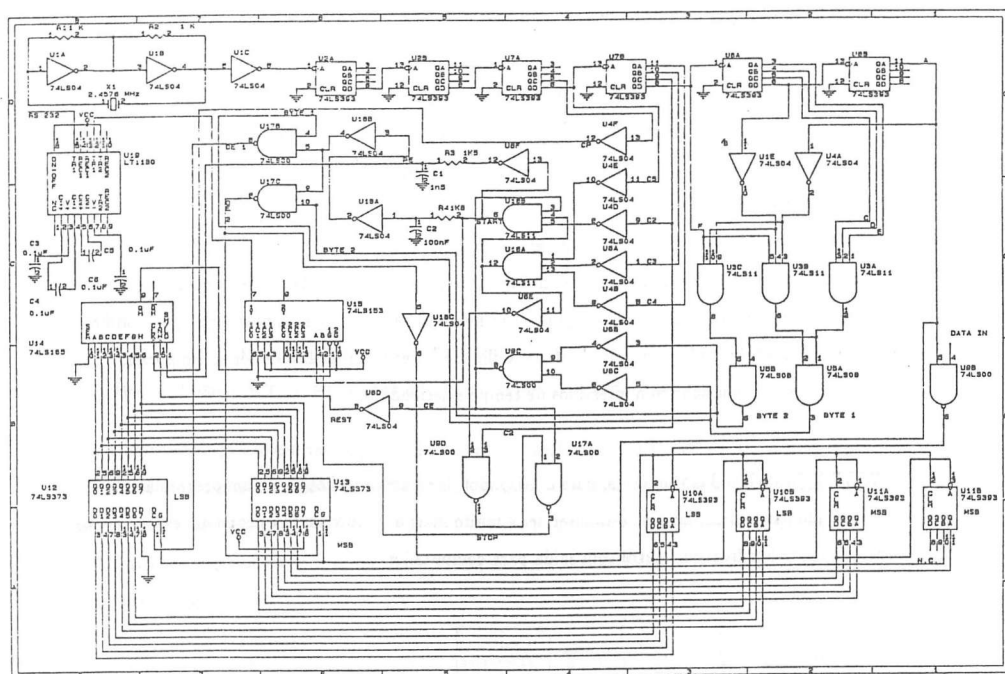


Fig. 2 - Esquema electrónico da interface

DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS DE REACCIONES ELECTRODICAS CASI-REVERSIBLES CON FORMA REDUCIDA SOLUBLE EN DISOLUCION, MEDIANTE METODOS DE LA ELECTROQUIMICA SEMI-INTEGRAL (III).

M.Barrera, M.Pérez Sánchez y L.Fernández Mérida.

Departamento de Química Física. Facultad de Farmacia.

Universidad de La Laguna. TENERIFE. ESPAÑA.

Esta comunicación forma parte de una serie de trabajos sobre Técnicas Electroquímicas Semi-integrales (1,2,3). El estudio que presentamos ahora es válido para electrodos esféricos donde transcurren reacciones electrónicas casi-reversibles y comenzamos con la ecuación de la curva $i-t$ deducida por (4), a partir de la ecuación $i-t$ general aportada por (5), a saber :

$$i/i_0 = 1 - \lambda_p [1 - \exp(\lambda^2 t) \text{fcer}(\lambda \sqrt{t})] / \lambda \quad [1]$$

para la reducción a un producto soluble en disolución cuyo coeficiente de difusión se relaciona con el de la forma oxidada mediante la desigualdad $0,67 \leq (D_R/D_O) \leq 1,50$.

La ecuación de la curva $q-t$ se obtuvo por integración de la dependencia $i-t$:

$$q/i_0 = (2/\sqrt{\pi}) (\lambda_p / \lambda^2) \sqrt{t} + [(\lambda - \lambda_p) / \lambda] t + (\lambda_p / \lambda^3) [\exp(\lambda^2 t) \text{fcer}(\lambda \sqrt{t}) - 1] \quad [2]$$

Aplicando las Técnicas Semi-integrales de Oldham-Spanier (6) se han obtenido las siguientes ecuaciones:

$$i - [2/\pi^{1/2}] \cdot [m/t^{1/2}] = [1 - (4/\pi)] i_0 - \lambda [m - (2/\pi^{1/2})(q/t^{1/2})] \quad [3]$$

$$[(m + \lambda q) / i_0 t] = [\lambda - \lambda_p] + [2/\pi^{1/2}] t^{-1/2} \quad [4]$$

$$[(i + \lambda m) / i_0] = [2/\pi^{1/2}] \cdot [\lambda - \lambda_p] t^{1/2} + 1 \quad [5]$$

siendo:

i = intensidad de corriente en amperios en el tiempo t segundos.

q = carga en culombios en el tiempo t segundos.

m = semi-integral de la corriente en amperios·segundo^{1/2} = semi-diferencial de la carga en culombios·segundo⁻¹ en el tiempo t segundos.