



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**“INVESTIGAÇÃO INTERFEROMÉTRICA DA REAÇÃO HF –  
SÍLICA (SIO<sub>2</sub>) EM PRESENÇA DE CAMPOS ELÉTRICOS”**

**Ruy Batista Santiago Neto**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Bernhard Johannes Lesche**

**Dezembro de 2009**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
Instituto de Ciências exatas  
Departamento de Física

UFJF  
Programa de  
Pós-Graduação  
em Física

---

---

A presente tese intitulada **“Investigação Interferométrica da Reação HF – Sílica (SiO<sub>2</sub>) em Presença de Campos Elétricos”** de autoria de **Ruy Batista Santiago Neto**, submetida à Comissão examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção de grau de DOUTOR EM FÍSICA em

Juiz de Fora, de de

Aos meus pais e à minha  
esposa. Ao Dudu, à Isa e às  
minhas irmãs.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de forma muito especial ao meu orientador, Prof. Bernhard, pela dedicação, paciência e competência demonstradas durante os trabalhos.

À Professora Isabel Cristina dos Santos Carvalho da PUC – Rio pelas discussões e fornecimento de material para os experimentos.

Aos Professores, alunos e funcionários do laboratório da PUC - Rio pela evaporação de eletrodos nas amostras de sílica.

Aos mecânicos Francisco Oliveira e Fernando Dilly, do Departamento de Física da UFJF, pela construção das peças utilizadas nos experimentos.

Aos Professores Renato Camargo Matos e Denise Lowisohn, e à aluna Brenda do Departamento de Química da UFJF pelas discussões que lavaram ao enriquecimento do trabalho.

Ao Professor Carlos R. Andrade Lima pelo espaço cedido para realização das medidas de espessura.

À Professora Maria Luiza Bedran pelas críticas e sugestões da versão final da apresentação

Aos colegas Felipe Kitamura e Elton Soares pela ajuda nos trabalhos com microcontroladores, programação e outros assuntos ligados à tese.

Aos amigos Judson, Paulinho e Ronaldo pela companhia nas viagens diárias.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O ataque químico de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) por ácido fluorídrico (HF) é uma reação importante, usada na fabricação de circuitos integrados, cujo mecanismo não é ainda totalmente entendido. Um aspecto curioso desta reação é que sua velocidade pode ser alterada por campos elétricos na interface ácido-sílica. Um modelo teórico para explicar este efeito é baseado na suposição que a reação química somente pode acontecer quando o HF aproxima da superfície da sílica, com os átomos de flúor voltados para esta superfície, com um eixo molecular fazendo um pequeno ângulo com sua normal. Desta forma uma orientação parcial dessas moléculas em um campo elétrico modifica a taxa de ataque. Este modelo prevê uma relação não linear entre velocidade de ataque e campo elétrico. Na literatura o modelo é usado em medidas de intensidade de campos elétricos gravados em amostras de sílica por meio de polarização térmica. Estas medidas confiam no modelo teórico mencionado acima para o regime não linear. Todavia este modelo havia sido testado somente na região onde a relação entre taxa de ataque e campo elétrico é praticamente linear, em que os campos elétricos possuem valores muito menores que os campos gravados.

No presente trabalho vamos descrever as medidas realizadas para investigar este efeito na região não linear. Para perceber a não linearidade precisamos medir a velocidade de ataque com extrema precisão na presença de altos valores de campo. Isto é feito por um método interferométrico utilizando feixe de laser expandido e uma sofisticada análise de imagens de franjas. Adotando estes procedimentos fomos capazes de obter os primeiros sinais de um comportamento não linear. O confronto entre os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos no modelo teórico indicou a necessidade de se acrescentar pequenas correções no modelo. Após as correções, a discrepância entre os valores experimentais e teóricos se tornou da mesma ordem dos erros experimentais. Os estudos teóricos da reação HF-sílica na literatura partem da hipótese que somente uma molécula participa no passo inicial da reação. Mas os resultados do presente trabalho indicam que a reação de ataque é iniciada por duas moléculas de HF atuando simultaneamente..

## ABSTRACT

Etching of silica ( $\text{SiO}_2$ ) with hydrofluoric acid (HF) is an important chemical reaction, used in fabrication of integrated circuits, whose mechanism is not fully understood. One curious aspect of this reaction is that its velocity can be changed by electric fields in the acid-silica interface. A theoretical model of the effect is based on the hypothesis that the chemical reaction can only take place if the HF molecule approaches the silica surface with the F atom pointing towards the silica surface so that the molecular axis forms a small angle with the surface normal vector. This way a partial orientation of the molecules in an electric field modifies the etching velocity. This model predicts a non-linear relation between etching velocity and electric field. In literature the model is used in order to measure electric fields recorded in silica samples by an electro-thermal poling process. In this application, one trusts the theoretic model in the non-linear regime although the model had been tested only in the linear region where the electric fields are much smaller than in the poled glass samples.

In the present work one describes measurements made to investigate the effect in the non-linear regime. In order to detect the non-linearity one has to measure the etching velocity with extremely high precision and in the presence of high electric fields. This was done with an interferometric method using an expanded laser beam and a sophisticated analysis of fringe images. With these methods, one obtained first non-linear signals. A comparison of experimental values with theoretical predictions indicated that some corrections of the theoretical model had to be made. With these corrections theoretical values coincided with the experimental data within experimental uncertainties. In literature, theoretic studies of the HF-silica reaction use the hypothesis that only one HF molecule participates in the primary step of the reaction. But the results of the present work indicate that the etching reaction initiates with two HF molecules acting at the same time.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Porta amostras de Teflon com amostra eletrodos e sensor de temperatura .....2-25*
- Figura 2:Esquema óptico do interferômetro construído para a realização do ataque químico. O feixe oriundo do laser HeNe sofre uma expansão e é então colimado. A seguir é refletido por um divisor de feixes em forma de cunha de maneira que uma das reflexões do divisor é desviada e não interfere no experimento. O feixe de luz é refletido pelas duas faces da amostra gerando um padrão de interferência. Este padrão atravessa novamente o divisor e é desviado por um espelho para uma lente que ajusta o tamanho da imagem à matriz CMOS de uma câmera que é posicionada no plano focal da lente. As imagens são registradas por um computador de aquisição de dados.....2-27*
- Figura 3: Esquema elétrico do experimento de ataque. O inversor de tensão permite escolher o sentido do campo aplicado. O bastão de grafite e a fuligem depositada sobre a amostra desempenham o papel de eletrodos. A associação de resistores encapsulada por um tubo de vidro serve como divisor de tensão. A tensão é medida no último resistor por um multímetro de alta precisão e enviada ao computador de aquisição de dados. Na realidade são utilizados dois bastões de grafite imersos no ácido. Os dois bastões estão conectados ao mesmo potencial. Isto garante que a eventual quebra de um dos bastões não interfira no potencial do ácido.....2-28*
- Figura 4: Foto do interferômetro construído para medida da velocidade de ataque  $HF - SiO_2$ .....2-30*
- Figura 5: Console de controle utilizado nos ataques  $HF - SiO_2$ . Afixado na parede (acima), o comutador de polaridade. Na bancada principal se vê o computador de aquisição de dados, a fonte de alta tensão, o voltímetro (abaixo) e as caixas do monitor de áudio (à direita). Ao fundo a janela de vidro que possibilita o contato visual com a sala do ataque.....2-31*
- Figura 6:Imagem das franjas de interferência geradas pelos reflexos da luz nas duas faces da amostra. (i) antes e (ii) depois do contato entre amostra e ácido fluorídrico, indicando a queda da qualidade do sinal. Nesta amostra não é realizada a deposição de fuligem em uma de suas faces. A camada de fuligem prejudicaria ainda mais a visualização das franjas.....2-32*
- Figura 7: Tela do programa de aquisição de dados. Além de fazer a aquisição da imagem das franjas de interferência, o sistema registra, em tempo real, a temperatura da amostra e a tensão aplicada entre suas superfícies. A temperatura da sala é informada manualmente, via teclado. Existe ainda um campo de observação onde se pode digitar algum evento ocorrido durante o experimento.....2-35*
- Figura 8: Variação da intensidade virtual do padrão de franjas com o tempo para uma amostra atacada com ácido a 40%. Para uma taxa de aquisição de 1 imagem por segundo obtemos aproximadamente 20 pontos por oscilação. A definição da intensidade virtual, dada por  $\cos(a(t))$  na equação (2.13), será explicada na seção 2.4.2.....2-36*
- Figura 9:Tela do programa desenvolvido para análise de dados. O retângulo pontilhado sobre a imagem representa a área selecionada manualmente onde são tomadas as médias das intensidades da cor vermelha de cada pixel. A função oscilante  $I(t)$  representa os valores destas médias.....2-37*

Figura 10: Determinação do período médio da função $I_{NOR}(t)$ para encontrar as constantes $a$ e $b$ do argumento da função trigonométrica a ser ajustada.....	2-38
Figura 11: Curva gerada pelo programa para escolha do valor dos parâmetros $a$ , $b$ e $c$ de forma que a condição (2.7) seja satisfeita. A figura (iii) mostra uma ampliação na região do mínimo. No caso do parâmetro $c$ um espectro maior de valores é verificado para evitar que o programa escolha um mínimo local.....	2-40
Figura 12: Imagem real do padrão de franjas. Área retangular escolhida para análise e sistema cartesiano correspondente. ....	2-42
Figura 13: Imagem idealizada da área selecionada para análise sobre a imagem do padrão de interferência. Ajuste de uma função cosseno sobre a imagem. A linha vertical (com pontos) no centro do retângulo indica o local onde a fase da função trigonométrica será observada.....	2-42
Figura 14: Tela do programa de análise de dados utilizando o método espaço-temporal. O retângulo pontilhado sobre a imagem delimita a área selecionada para realizar o tratamento. A linha clara no centro do retângulo indica a posição do eixo $x$ onde a fase está sendo observada. A função $\cos[a(t)]$ representa a intensidade virtual de luz. A ampliação acima mostra as curvas geradas pelo programa: (1) Curva já está normalizada e oscilando em torno de zero; (2) Função $\cos(a + bx)$ ajusta a curva anterior, porém com os parâmetros $a$ e $b$ determinados de modo impreciso; (3) Função $\cos(a + bx + cx^2)$ ajusta aos dados experimentais com os parâmetros definitivos.....	2-43
Figura 15: Comparação das curvas durante o processo de tratamento: (1) Dados experimentais apenas normalizados e oscilando em torno do ponto zero; (2) Função $\cos(a + bx)$ ajustada aos dados experimentais, com parâmetros determinados de modo impreciso; (3) Função $\cos(a + bx + cx^2)$ ajustada aos dados experimentais com parâmetros otimizados, antes de realizar a subtração de padrões estáticos.....	2-45
Figura 16: (i) Variação da espessura da amostra contra tempo de ataque. O gráfico abrange o tempo referente a todo o ataque do experimento do dia (09/10/08), incluindo todas as tensões a ela aplicadas. O coeficiente linear ( $b_s$ ) deveria ser zero, porém os pontos experimentais não podem ser bem representados por uma equação de primeiro grau. (ii) Ampliação de uma região do gráfico mostrando que pequenos desvios do ajuste aparecem devido à aplicação de uma nova tensão. ....	2-47
Figura 17: (i): Velocidade de ataque sem campo aplicado em função da temperatura. O coeficiente linear tem valor absurdo devido à distância da origem [ $T = 0$ ] e à qualidade dos dados experimentais, todavia na correção de temperatura este valor não é utilizado. Na equação (2.22) o valor do coeficiente linear desta função é cancelado permanecendo somente a derivada da função. (ii) Curva característica da variação da temperatura durante o experimento. O início da análise dos dados se dá no instante $t=0$ . A temperatura média tomada para análise dos dados é $\bar{T} = 24,395^\circ C$ .....	2-49
Figura 18: Variação da velocidade de ataque sem campo elétrico em função da concentração dada em fração molar. O ajuste linear é utilizado somente para a avaliação do erro causado pela variação da concentração	



<i>devido às moléculas de HF retiradas da solução e das moléculas de água nela inseridas devido à reação química do ataque. ....</i>	<i>2-50</i>
<i>Figura 19: Esquema opto-mecânico do interferômetro adaptado para medir espessura das amostras de sílica. As medidas realizadas com este equipamento foram da ordem de 0,2mm e apresentaram erro característico de</i>	
$\frac{\delta S_{0erro}}{S_0} \approx 0,05\%$ .....	<i>3-54</i>
<i>Figura 20: Porta-amostras do interferômetro utilizado para medida de espessura das amostras. O parafuso contendo a esfera e a porca estão no referencial do trilho enquanto o porta-amostras e amostra estão no referencial do carro. O sentido do movimento é indicado na seta abaixo. No início do movimento a esfera toca internamente a haste do porta-amostras (para medida de referência) ou a própria amostra (para medida com amostra), determinando de modo preciso o ponto inicial do movimento. No final do movimento a porca afixada ao parafuso toca internamente a outra haste do porta-amostras marcando, também de modo preciso, o ponto final do movimento. ....</i>	<i>3-55</i>
<i>Figura 21: Foto do interferômetro adaptado para medidas de espessuras de amostras delgadas de sílica. ....</i>	<i>3-56</i>
<i>Figura 22 – Foto do Carro e amortecedor do interferômetro de medida de espessuras. A parte superior do amortecedor é instalada no carro enquanto a parte inferior é presa no referencial da mesa. A abertura lateral é fechada e o espaço existente entre as haletas é preenchido com óleo de alto coeficiente de viscosidade. ....</i>	<i>3-57</i>
<i>Figura 23: Tela do software desenvolvido para tratamento dos dados. A função oscilante no canto superior direito é formada por dados experimentais. A partir dos dados capturados o sistema realiza a contagem das franjas e determina o deslocamento do carro. Desta maneira podemos calcular a espessura da amostra.....</i>	<i>3-58</i>
<i>Figura 24:Gráfico ilustrando os procedimentos para determinação das frações de oscilação durante a análise de dados. A região (i) compreende valores no intervalo onde a derivada é negativa e a função arco-cosseno não é definida. ....</i>	<i>3-60</i>
<i>Figura 25:Esquema do divisor de tensão montado para realizar a leitura da temperatura. A resistência do termistor R varia com a temperatura. Os resistores <math>r_c</math> e <math>r_m</math> são confeccionados em carbono e metal respectivamente. A tensão é lida por um conversor analógico-digital no ponto de potencial V.....</i>	<i>3-65</i>
<i>Figura 26: Variação da resistência com a temperatura. (a) resistor confeccionado em carbono. (b) resistor confeccionado em metal. ....</i>	<i>3-66</i>
<i>Figura 27 Foto do termômetro micro-controlado com isolamento óptica. O módulo da esquerda é conectado ao sensor de temperatura. O chassi deste módulo está conectado a uma fonte de alta tensão e pode chegar a um potencial de 20kV. O módulo da esquerda encontra-se no potencial da terra e é conectado ao microcomputador. A comunicação entre os dois módulos é realizada opticamente através do tubo intermediário. ....</i>	<i>3-67</i>
<i>Figura 28: Método de medida da resistência utilizando sistema de quatro fios. Uma fonte de corrente aplica uma corrente bem conhecida nos terminais do resistor. A tensão é medida, também nos terminais do resistor, utilizando-se outro par de fios. Desta forma a resistência dos fios que conduzem a corrente não interfere no cálculo da resistência do resistor R. ....</i>	<i>3-69</i>

<i>Figura 29:Resultado da calibração do termômetro micro-controlado com isolação óptica. O eixo horizontal se refere aos valores digitalizados da tensão lida em uma das extremidades do termistor. Para aumentar a precisão da leitura o micro-controlador é programado para realizar quatro leituras para cada valor de temperatura.</i>	3-70
<i>Figura 30:Representação da célula de condutividade. As medidas são realizadas para várias distâncias entre os eletrodos evitando-se assim os efeitos de resistência de contato entre eletrodo-ácido. A distância entre os eletrodos está associada com as plataformas de acordo com a expressão (3.29).</i>	3-73
<i>Figura 31 – Foto da célula de condutividade.</i>	3-74
<i>Figura 32:Resistência da solução de HF em função da distância <math>d</math> entre os eletrodos medida pela célula de condutividade. Os valores de <math>d</math> estão associados às plataformas da célula de condutividade pela equação (3.29). Cada aglomerado de pontos é constituído de dez valores capturados durante a medida.</i>	3-75
<i>Figura 33: Dependência da condutividade com a concentração para soluções de HF.</i>	3-76
<i>Figura 34:Resistência da solução de Cloreto de potássio a <math>0,001\text{molL}^{-1}</math> em função da distância entre os eletrodos medida pela célula de condutividade.</i>	3-77
<i>Figura 35:Migração de íons positivos da amostra de sílica após aplicação de alta tensão a alta temperatura. Formação da região de depleção acima da camada de cargas positivas.</i>	3-77
<i>Figura 36 Montagem do forno para polarização eletrotérmica. A amostra sobre o bloco de aço inox é submetida a uma tensão de 3,5kV a temperatura de 280°C. A voltagem medida no resistor R é enviada ao microcomputador de aquisição de dados para que a corrente de polarização seja determinada. O sensor de temperatura, juntamente com a eletrônica de estabilização (Figura 63) e o módulo de potência (Figura 64)permitem estabilizar a temperatura do forno.</i>	3-78
<i>Figura 37 - Foto do forno construído para polarização eletrotérmica de amostras de sílica. Abaixo, eletrônica desenvolvida para controle de temperatura.</i>	3-79
<i>Figura 38: Largura do pulso do sinal PWM em função da temperatura do forno. A temperatura desejada para o forno (<math>T_d</math>) é manualmente ajustada em um potenciômetro.</i>	3-81
<i>Figura 39: Comportamento da temperatura e da corrente de polarização no experimento de polarização eletrotérmica. A curva de cor clara mostra a temperatura após atingir o valor desejado para a polarização. A curva de cor escura mostra o comportamento exponencial da corrente de polarização após a aplicação da alta tensão.</i>	3-82
<i>Figura 40 Comparação dos padrões de interferência gerados pelas reflexões nas duas faces da amostra. (i) antes e (ii) depois do ataque seletivo.</i>	3-83
<i>Figura 41: Foto do aparato construído para realizar ataque (HF-SiO<sub>2</sub>) seletivo nas amostras e gerar um pequeno ângulo entre suas faces</i>	3-84
<i>Figura 42: Velocidade de ataque sem campo elétrico a <math>T=21,4^\circ\text{C}</math> como função do quadrado da concentração estequiométrica de HF. Os dados da Tabela 7 são corrigidos para esta temperatura utilizando um fator de correção médio mencionado na seção 2.4.4. As barras de erro incluem erros devido à imprecisão no preparo da solução, evaporação da solução estocada e alterações na concentração devido à ineficiência do enxágüe ocasionando uma contaminação da solução com a utilizada previamente.</i>	3-86

Figura 43: Comparação dos modelos teóricos. Dados do experimento (20/10/2008) mostrados em cruz. Curvas contínuas A e B são previsões com uma e duas moléculas de HF no primeiro passo da reação química respectivamente. Em ambas as curvas  $\alpha$  é usado como parâmetro de ajuste. A curva C mostra a previsão do modelo sugerido no presente trabalho. Neste modelo  $\alpha$  não é mais ajustável, mas sim os dados microscópicos de blindagem do campo. A linha horizontal em  $V(E)/V(0) = 0,6$  demonstra que valores de campo medido com polarização eletrotérmica pode depender crucialmente do modelo. .... 4-92

Figura 44 Interface vidro-ácido com eixo z perpendicular à superfície do vidro direcionado para dentro do ácido. .... 4-94

Figura 45: Amostra número 22. Atacada dia 29/08/2007. Temperatura média 24,75°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 21,33%. Primeiro experimento realizado. Nesta medida os equipamentos e procedimentos ainda não estão totalmente ajustados. .... 5-105

Figura 46: Amostra número 31. Atacada dia 13/11/2007. Temperatura média 23,80°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 21,33%. .... 5-106

Figura 47: Amostra número 37. Atacada dia 22/04/2008. Temperatura média 24,395°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 21,33%. .... 5-106

Figura 48: Amostra número 24. Atacada dia 31/05/2008. Temperatura média 17,42°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 21,33%. .... 5-107

Figura 49: Amostra número 06. Atacada dia 09/10/2008. Temperatura média 20,70°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 18,06%. .... 5-107

Figura 50: Amostra número 12. Atacada dia 20/10/2008. Temperatura média 21,40°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 40%. .... 5-108

Figura 51: Dados experimentais da velocidade de ataque. Comparação entre os valores sem (i) e com (ii) correção da temperatura. Somente o ponto mais a direita de (ii) sofre um desvio contrário ao esperado. A medida deste ponto é realizada a uma temperatura distante da média, onde a correção começa a apresentar resultados insatisfatórios. A barra de erro para medidas sem campo elétrico aplicado diminui consideravelmente, pois durante o experimento são feitas medidas a várias temperaturas para este ponto. .... 5-109

Figura 52: Comparação entre a camada atacada da amostra de sílica nas regiões polarizada e não polarizada. A função de maior derivada representa a profundidade da camada atacada em função do tempo para a região não polarizada. A outra função se refere à região polarizada. O ultimo ponto da curva com triângulo marca o

final da zona de depleção. A relação  $\frac{V}{V_0} = 0,6027$  concorda com os dados já conhecidos da literatura.

Durante a polarização é aplicada uma tensão de 3,5kV a uma temperatura de 280°C. .... 5-110

Figura 53: Utilização do modelo teórico para determinar o campo elétrico gerado pela polarização eletrotérmica a partir da velocidade relativa de ataque. O valor  $|E| = 3,3 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$  é característico do campo elétrico gerado por este experimento de polarização eletrotérmica. Um ajuste de sexta ordem foi realizado nos pontos obtidos por integração numérica. Os coeficientes  $A_i$  são dados na Tabela 8. .... 5-111

- Figura 54: Amostra número 12. Atacada dia 20/10/2008. Temperatura média 21,40°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 40%. Os Pontos em forma de cruz são dados experimentais. A linha contínua representa a curva teórica. Estes dados servem como referência para a determinação dos parâmetros ajustáveis  $z$  e  $d$  da curva teórica..... 5-113
- Figura 55: Amostra número 24. Atacada dia 31/05/2008. Temperatura média 17,42°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 21,33%. Curva com pontos discretos representa os dados experimentais. Curva do modelo teórico mostrada como linha contínua. Mesmo apresentando concentração e temperatura diferentes do experimento da Figura 54 os dados experimentais se ajustam à curva teórica de maneira satisfatória utilizando os mesmos valores de  $z$  e  $d$  determinados naquele experimento. .... 5-113
- Figura 56: Amostra número 31. Atacada dia 13/11/2007. Temperatura média 23,80°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 21,33%. Curva com pontos discretos representa os dados experimentais. Curva do modelo teórico mostrada como linha contínua. A exemplo da Figura 55, mesmo com temperatura e concentração diferentes da medida utilizada como referência a curva teórica se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. Os parâmetros  $z$  e  $d$  também são mantidos iguais aos do experimento de referência para este experimento ..... 5-114
- Figura 57: Amostra número 06. Atacada dia 09/10/2008. Temperatura média 20,70°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 18,06%. Amostra apresenta concentração de mais baixo valor. O gráfico apresenta um desvio entre a curva teórica e os dados experimentais. Provavelmente esta inconsistência acontece devido à imprecisão no cálculo do número de íons e da constante dielétrica da solução. .... 5-114
- Figura 58: Comparação entre o modelo teórico e os dados experimentais para experimentos distintos. As linhas em cor clara representam as curvas teóricas. Os símbolos em cor escura representam os dados experimentais. 5-115
- Figura 59: Variação da viscosidade da água com a temperatura. O ajuste de segunda ordem foi utilizado para determinar a viscosidade da solução de HF para cada experimento..... 120
- Figura 60: Tela do sistema de integração numérica. Os parâmetros  $d$  e  $z$  estão destacados pelas setas vermelhas. Pontos brancos representam os valores experimentais, pontos vermelhos representam a curva teórica sem considerar a interação entre as duas moléculas de HF e a correção devido a mudança na concentração causada pelo campo heterogêneo. Curva verde inclui somente a correção devido à concentração. .... 124
- Figura 61: Esquema eletrônico do módulo I do termômetro utilizado para medidas de temperatura da amostra de sílica durante o ataque. Todo o circuito é acondicionado em uma caixa metálica. O sistema é mantido no mesmo potencial elétrico do eletrodo superior (fuligem), que pode chegar a 20kV. A comunicação com o computador de aquisição de dados é realizada de modo óptico através do LED D2 que aciona o foto-transistor Q1 da Figura 62. Este procedimento proporciona um isolamento elétrico entre este circuito e o microcomputador. O sensor de temperatura (termistor RT1) é ligado ao circuito por um cabo coaxial cuja malha é mantida no mesmo potencial da caixa metálica que blindo o circuito. O programa instalado no CI U2 está descrito no Apêndice IV. .... 126

*Figura 62: Esquema eletrônico do módulo II do termômetro utilizado para medir temperatura da amostra de sílica durante o ataque. Este módulo permanece conectado ao microcomputador de aquisição de dados. A comunicação com o sensor de temperatura dá de maneira óptica. O LED D2 da Figura 61 aciona o fototransistor Q1. Um comparador de tensão transforma o sinal TTL em RS232 e o envia à porta serial do micro através do conector J1. O software, descrito no Apêndice IV, realiza a leitura do sinal digital e converte o valor em temperatura..... 128*

*Figura 63: Controlador de temperatura do forno para polarização eletrotérmica. A temperatura lida pelo sensor RT1 é comparada com um valor desejado ajustado no potenciômetro RV1. A partir da diferença entre os dois valores o micro-processador decide a largura dos pulsos do sinal PWM de modo que a temperatura do forno se mantenha próxima a temperatura desejada. O sinal PWM é enviado através da porta 29 para a entrada S1 da Figura 64..... 129*

*Figura 64: Esquema eletrônico do módulo de potência do acionador do forno para polarização eletrotérmica. A primária do transformador TR1 é alimentada com uma tensão 127V e fornece 50V na para o circuito. O sinal de entrada S1 é recebido do micro-processador U2 da Figura 63..... 131*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Exemplos das vinte primeiras tensões aplicadas na amostra durante o ataque e o horário de início e final de cada tensão.....</i>	<i>2-36</i>
<i>Tabela 2: Valores típicos dos parâmetros presentes no argumento da função cosseno da equação (2.13).(i) valores relacionados à imagens obtidas no início do experimento. (f) Valores relativos à imagens do final do experimento, quando as imagens apresentam queda da qualidade das franjas.....</i>	<i>2-44</i>
<i>Tabela 3: Dados das soluções utilizadas nos ataques. Número da amostra, data do ataque, volume de solução a 40% utilizado no ataque, volume de água adicionada à solução, porcentagem de massa da solução, número de moles de HF (estequiométrico), número de moles de água (estequiométrico), concentração em mol por litro, concentração em fração molar. As primeiras seis linhas da tabela se referem a amostras de <math>\approx 200\mu\text{m}</math> de espessuras. Estas amostras são identificadas por um número (coluna 2) durante uma prévia avaliação da qualidade do padrão de interferência fornecido por elas. As últimas cinco linhas são referentes a amostras de <math>\approx 2\text{mm}</math> nas quais o teste de qualidade é foi realizado. ....</i>	<i>2-51</i>
<i>Tabela 4: Resultado das medidas de espessura realizadas com o interferômetro para três amostras. Para cada amostra mostramos as seis medidas realizadas sem a amostra (ref) e depois com a amostra inserida no carro (ams). Os valores mostrados representam o deslocamento do carro dado em <math>\mu\text{m}</math>. A diferença entre as médias destas medidas fornece a espessura da amostra. Todos os valores da tabela são dados em <math>\mu\text{m}</math>.....</i>	<i>3-63</i>
<i>Tabela 5: Estimativa da concentração de íons <math>F^-</math> na solução e a constante dielétrica do ácido calculada pela equação (4.47).....</i>	<i>4-98</i>
<i>Tabela 6: Dados dos experimentos realizados. Data do experimento, Número da amostra, Espessura da amostra antes da realização do ataque, horário do início e final do ataque. As espessuras iniciais das amostras são medidas conforme explicado na seção 3.1. ....</i>	<i>5-104</i>
<i>Tabela 7: Dados dos experimentos: Data do experimento, concentração estequiométrica, de HF, temperatura média durante o processo de ataque, velocidade de ataque para campo zero, coeficiente linear experimental normalizado.....</i>	<i>5-108</i>
<i>Tabela 8: Coeficientes do ajuste de sexta ordem realizado na curva do gráfico da Figura 53. O valor do campo elétrico pode ser obtido através da equação <math>E = \sum_{i=0}^6 A_i (V/V_0)^i</math>. O ataque é realizado com HF a uma concentração de 21,33% à temperatura de 22,17°C. ....</i>	<i>5-111</i>
<i>Tabela 9: Coeficientes utilizados na correção das condutividades específicas com a temperatura.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabela 10: Numero de íons <math>F^-</math> presentes na solução de HF para cada experimento realizado. ....</i>	<i>121</i>
<i>Tabela 11 Valores de <math>\sigma</math> para os cinco últimos experimentos.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabela 12: Relação dos componentes eletrônicos do esquema da Figura 61. A alimentação do CI U2: VDD: pinos 11 e 32 (conectados ao pino VO do regulador U1). VSS: pinos 12 e 31 (conectados ao pino GND do regulador U1. [ terra ] ).....</i>	<i>127</i>

<i>Tabela 13: relação dos componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 62. ....</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 14:relação de componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 63.A alimentação do CI U2: VDD: pinos 11 e 32 (conectados ao pino VO do regulador U1). VSS: pinos 12 e 31 (conectados ao pino GND do regulador U1. [ terra ]). ....</i>	<i>130</i>
<i>Tabela 15: relação dos componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 64. ....</i>	<i>131</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1-19</b>
<b>2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>2-24</b>
<b>2.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA .....</b>	<b>2-24</b>
<b>2.2. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO .....</b>	<b>2-27</b>
2.2.1. O ATAQUE QUÍMICO .....	2-29
<b>2.3. AQUISIÇÃO DOS DADOS .....</b>	<b>2-34</b>
<b>2.4. ANÁLISE DOS DADOS.....</b>	<b>2-36</b>
2.4.1. ANÁLISE POR MODO LOCAL .....	2-37
2.4.2. ANÁLISE POR MÉTODO ESPAÇO-TEMPORAL.....	2-41
2.4.3. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE ATAQUE .....	2-45
2.4.4. DISCUSSÃO DOS ERROS E CORREÇÕES NA TAXA DE ATAQUE .....	2-48
<b>3. EXPERIMENTOS E MEDIDAS COMPLEMENTARES .....</b>	<b>3-53</b>
<b>3.1. MEDIDA DE ESPESSURA DA AMOSTRA .....</b>	<b>3-53</b>
3.1.1. MECANISMO ÓPTICO DO INTERFERÔMETRO UTILIZADO NA MEDIDA DA ESPESSURA DAS AMOSTRAS .....	3-54
3.1.2. DISPOSITIVO MECÂNICO DO INTERFERÔMETRO .....	3-54
3.1.3. PROCEDIMENTOS DURANTE A MEDIDA DA ESPESSURA.....	3-57
3.1.4. ANÁLISE DE DADOS.....	3-58
3.1.5. DISCUSSÃO DOS ERROS ENVOLVIDOS NAS MEDIDAS .....	3-61
3.1.6. RESULTADOS.....	3-63
<b>3.2. TERMÔMETRO MICRO-CONTROLADO.....</b>	<b>3-64</b>
3.2.1. CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO.....	3-68
<b>3.3. MEDIDA DA CONDUTIVIDADE DO HF .....</b>	<b>3-72</b>
<b>3.4. POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA .....</b>	<b>3-77</b>
<b>3.5. VARIAÇÃO DA TAXA DE ATAQUE COM A CONCENTRAÇÃO .....</b>	<b>3-83</b>



3.5.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA .....	3-83
3.5.2. TAXA DE ATAQUE E CONCENTRAÇÃO .....	3-85
<b>4. MODELO TEÓRICO .....</b>	<b>4-87</b>
4.1. MODELO ANTIGO – UMA MOLÉCULA .....	4-87
4.2. DUAS MOLÉCULAS SEM CORRELAÇÃO.....	4-91
4.3. CORRELAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS .....	4-92
4.4. BLINDAGEM DO CAMPO.....	4-94
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>5-104</b>
5.1. INTRODUÇÃO .....	5-104
5.2. VELOCIDADE DE ATAQUE $\times$ CAMPO ELÉTRICO .....	5-105
5.3. CORREÇÃO DA VELOCIDADE DE ATAQUE COM A TEMPERATURA.....	5-109
5.4. AMOSTRA POLARIZADA .....	5-109
5.5. CURVAS DO MODELO TEÓRICO.....	5-112
<b>6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>6-116</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE I DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE ÍONS <math>F^-</math> DA SOLUÇÃO DE HF ..</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE II INTEGRAÇÃO NUMÉRICA.....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE III ESQUEMAS ELETRÔNICOS .....</b>	<b>126</b>
TERMÔMETRO MICRO-CONTROLADO COM ISOLAÇÃO ÓPTICA – MÓDULO DO SENSOR .....	126
TERMÔMETRO MICRO-CONTROLADO COM ISOLAÇÃO ÓPTICA – MÓDULO DO MICROCOMPUTADOR ...	128
ESTABILIZADOR DE TEMPERATURA DO POLARIZADOR ELETROTÉRMICO .....	129

ACIONAMENTO DO FORNO DO POLARIZADOR ELETROTÉRMICO .....	131
<b>APÊNDICE IV - PROGRAMAS FONTE .....</b>	<b>132</b>
ACIONAMENTO DO FORNO POLARIZADOR.....	132
TERMÔMETRO .....	133
AQUISIÇÃO DE DADOS - POLARIZADOR ELETROTÉRMICO.....	134
MÓDULO DO SISTEMA POLARIZADOR.....	136
AQUISIÇÃO DE DADOS – ATAQUE HF-SiO <sub>2</sub> .....	136
TRATAMENTO DAS IMAGENS – MÉTODO ESPAÇO-TEMPORAL .....	141
ANÁLISE DE DADOS - MEDIDOR DE ESPESURAS .....	151
TRATAMENTO DE IMAGENS – MÉTODO ESPACIAL.....	158
CÁLCULO DA INTEGRAL – MÉTODO NUMÉRICO .....	168
MÓDULO I – FUNÇÕES COMUNS .....	173
MÓDULO PARA O CÁLCULO DA INTEGRAL .....	184
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>187</b>

# 1. Introdução

Ácido Fluorídrico ( $HF$ ), um veneno de contato mortal, não pode ser guardado em frascos de vidro. Ele ataca o vidro de sílica ( $SiO_2$ ). Esta reação química já foi muito estudada. Ela é usada na fabricação de circuitos integrados e nestas aplicações é crucial poder controlar a velocidade de ataque com precisão. A pesar dos estudos teóricos, os mecanismos da reação não são totalmente entendidos. Um aspecto curioso desta reação é o fato que sua velocidade pode ser alterada por campos elétricos.

Nos trabalhos das referências [1]-[4] esta dependência é usada para realizar medidas de campos elétricos gravados por polarização eletro térmica em amostras de vidro. Esta aplicação requer naturalmente uma calibração do efeito. De fato foi feita uma calibração: na referência [5], a dependência da velocidade de ataque com um campo elétrico aplicado foi determinada com muita precisão utilizando técnicas interferométricas, e uma relação linear entre velocidade e campo foi observada para campos com valores entre  $\pm 2 \times 10^7 V/m$ . No entanto, os campos que se medem nas amostras de vidros polarizados são da ordem de  $\sim 3 \times 10^8 V/m$  [6] – [7], isto é 15 vezes maior, de tal forma que a calibração é questionável. O que se faz na literatura, para resolver este problema, é estender a calibração com a ajuda de um modelo teórico proposto na referência [5]. De acordo com o modelo as moléculas de  $HF$  são parcialmente orientadas quando se aproximam da superfície do vidro e esta alteração em sua distribuição angular leva a uma mudança na velocidade da reação. O modelo teórico prevê uma dependência não linear entre a velocidade e o campo elétrico. Para campos entre  $-2 \times 10^7 V/m$  e  $+2 \times 10^7 V/m$  a não linearidade não é verificada com as técnicas utilizadas até agora. Todavia a aplicação deste efeito para medidas de campos gravados utiliza o modelo acima referido na região onde a não linearidade se manifesta. Nesta região o modelo nunca foi verificado experimentalmente. Além disso, a maioria das medidas experimentais para determinação da dependência da velocidade de ataque com o campo elétrico foi feita com ácido á 40%, enquanto as medidas realizadas com amostras polarizadas são feitas com uma concentração de 20%.

Neste trabalho realizamos uma investigação criteriosa sobre comportamento da velocidade de ataque  $HF - SiO_2$  na presença de campos elétricos. Os experimentos foram

feitos com diversas concentrações do ácido e aplicamos campos elétricos até aproximadamente ( $\approx 2 \times 10^8 \text{ V/m}$ ). Desta maneira conseguimos atingir valores de campos onde a região não linear da relação velocidade versus campo aplicado  $\{V(E_{ap})\}$  já pode ser observada. Realizamos medidas desta relação  $\{V(E_{ap})\}$  para seis amostras de sílica de 0,2 mm de espessura assim como medidas complementares necessárias para a determinação de parâmetros relevantes tais como espessura original das amostras, condutividade do ácido e a dependência da velocidade do ataque da concentração do ácido. Adicionalmente realizamos também uma polarização de uma amostra de sílica de 2 mm de espessura e um ataque da amostra polarizada.

O modelo teórico proposto na referência [5] tomou como ponto de partida a suposição que o primeiro passo da reação  $HF - SiO_2$  acontece com apenas uma molécula de  $HF$ . Outra hipótese do modelo é que a reação depende do ângulo formado entre o eixo da molécula  $HF$  e a reta normal à interface vidro-ácido. O eixo molecular e a normal deveriam formar um pequeno ângulo ( $< \theta_0$ ) de maneira que o átomo de flúor se posicionasse voltado para o vidro. Como veremos mais adiante, fazendo uma análise estatística do sistema acima, chegamos à expressão que relaciona a velocidade de ataque com o campo elétrico aplicado:

$$V(E_{ap}) = V(0) \times \left[ 2 \{E_{ap} \bar{\alpha}\} \frac{\exp\{E_{ap} \bar{\alpha}\}}{\exp\{E_{ap} \bar{\alpha}\} - \exp\{-E_{ap} \bar{\alpha}\}} \right] \quad (1.1)$$

Por convenção consideramos  $E_{ap} > 0$  se o vetor campo elétrico aponta do vidro para o interior do ácido. A equação (1.1) é válida apenas para a condição  $|(1 - \cos \theta_0) \bar{\alpha} E| \ll 1$ . Nesta equação  $\bar{\alpha}$  é uma constante relacionada ao momento de dipolo  $\mu$  da molécula de  $HF$ , à temperatura absoluta  $T$ , e  $\epsilon_{vidro}$ ,  $\epsilon_{acido}$  e  $\epsilon_0$  representam as constantes dielétricas da amostra de sílica, do ácido fluorídrico e a permissividade elétrica do vácuo respectivamente:

$$\bar{\alpha} = \frac{\mu}{kT} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{acido}} \left( 1 + \frac{\epsilon_{acido} - \epsilon_0}{3 \epsilon_0} \right) = \frac{\mu}{kT} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{acido}} \left( 1 + \frac{\chi_{acido}}{3} \right) = \frac{\mu}{kT} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{acido}} c_{LF} \quad (1.2)$$

Em que  $c_{FL} = \frac{1 + \chi_{acido}}{3}$  é o fator de correção do campo local. Os valores empíricos desta constante, que representaremos por  $\alpha$ , são definidos em termos da velocidade experimental ( $V_{exp}$ ) da seguinte maneira:

$$\alpha \stackrel{def.}{=} \frac{1}{V_{exp}(0)} \left. \frac{\partial V_{exp}}{\partial E_{ap}} \right|_{E_{ap}=0} \quad (1.3)$$

Os valores experimentais ( $\alpha$ ) determinados na referência [5] são da mesma ordem de grandeza que os valores teóricos ( $\bar{\alpha}$ ) previstos na equação (1.2), porém, de forma sistemática, ligeiramente menores que eles:

$$\bar{\alpha} \approx 2,0 \times 10^{-9} \frac{m}{V}, \quad \alpha = 1,26 \times 10^{-9} \frac{m}{V}$$

Após uma análise crítica dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, constatamos que o desvio existente entre o modelo teórico desenvolvido na referência [5] e os dados alcançados nos experimentos se mostrava muito maior do que os erros experimentais. Desta forma surgiu a necessidade de realizar alguns ajustes no modelo. A partir das medidas de ataque realizadas sem a aplicação de campo elétrico percebemos que a velocidade de ataque parece ser proporcional ao quadrado da concentração de HF na solução aquosa. Frente a este novo fato, inferimos que o primeiro passo da reação  $HF - SiO_2$  acontece a partir da ação simultânea de duas moléculas de HF. Inserimos esta nova variável no modelo teórico considerando agora a ação de duas moléculas; consideramos ainda a interação dipolo – dipolo entre elas. Com este ajuste o modelo teórico aproximou-se um pouco mais dos dados experimentais, todavia o desvio continuava incompatível com os erros experimentais.

Como experimento adicional, determinamos a relação entre a condutividade do HF e sua concentração em solução aquosa. Com os resultados percebemos que aparentemente havia um equívoco na profundidade de penetração do campo elétrico na solução de HF considerada na ref. [5]. Segundo esta referência o campo penetraria cerca de alguns  $nm$ . Constatamos, no entanto que esta profundidade deveria ser da ordem de poucos  $\text{Å}$ . Desta forma o campo elétrico presente no local onde estão as moléculas de HF que realizam o ataque deveria sofrer

uma redução devido a sua dependência espacial. Aplicamos assim a teoria de Debye-Huckel, que determina a profundidade de penetração do campo elétrico em um eletrólito.

O segundo ajuste realizado no modelo teórico foi a substituição do valor do campo elétrico “sentido” pelas moléculas de HF por um campo que tem uma forte dependência espacial e não é mais proporcional ao campo elétrico aplicado na amostra. Este efeito trouxe ainda a necessidade de uma nova correção. Como o campo elétrico é agora não homogêneo, há um aumento na concentração de moléculas de HF na região próxima ao vidro. Isso acontece devido à força de atração que o campo exerce sobre a molécula polar de HF. Este efeito foi adicionado ao modelo teórico fazendo uma extrapolação microscópica da fórmula de altura de um gás. Nesta correção foi ainda aplicado o princípio de Arquimedes para considerar a atração sofrida pelas moléculas de água.

O novo modelo teórico necessita agora do ajuste de dois parâmetros: a distância entre o vidro e uma das moléculas que realiza o ataque; e a distância entre as duas moléculas que realizam o primeiro passo da reação; que simbolizaremos por  $z$  e  $d$  respectivamente. Como veremos neste trabalho, estes parâmetros foram ajustados a partir do experimento realizado no dia 20/10/2008. Após a determinação dos valores adequados de  $z$  e  $d$ , o modelo teórico foi confrontado com os dados experimentais de medidas realizadas com outras concentrações do ácido e a diferentes temperaturas. Utilizando os mesmos valores de  $z$  e  $d$  os dados experimentais e a curva teórica tiveram uma coincidência satisfatória para estes experimentos. Somente para o experimento realizado no dia 09/10/2008 o desvio entre valores teórico e experimental se mostrou insatisfatório. Todavia é possível que grande parte desta discrepância aconteça devido à imprecisão na determinação do número de íons de  $F^-$  presentes na solução.

Temos indícios que o estudo da dependência da velocidade da reação  $HF - SiO_2$  com campos elétricos pode revelar propriedades do ácido fluorídrico. A solução aquosa de HF é um eletrolítico complicado. À baixas concentrações ele se comporta como um ácido fraco com baixo nível de dissociação e com uma grande variedade de espécies complexas. No entanto, quando puro, se torna um super-ácido [8] – [10]. Até mesmo resposta para questões mais básicas, como a quantidade de espécies de HF em forma molecular na solução, não são exatamente conhecidas. Estudos com espectroscopia de infravermelho parecem indicar que a forma molecular é praticamente ausente e que são formados pares de íons  $H_3O^+ F^-$ . Porém medidas de condutividade e potenciométricas indicam que existe grande quantidade da

molécula não dissociada [11] – [12]. Concentrações de íons e coeficientes de atividade para altas concentrações deste ácido não são conhecidos. A correlação entre campo elétrico aplicado e velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$  pode ainda contribuir para novas descobertas nestas questões e pretendemos explorar esta possibilidade em futuros trabalhos.

## 2. Métodos Experimentais

Um dos principais objetivos deste trabalho é determinar a dependência da velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$  com o campo elétrico existente na interface ácido – vidro. A partir desta relação podemos entender melhor algumas características dos campos elétricos gravados em amostras polarizadas. Neste capítulo, descrevemos detalhadamente os procedimentos utilizados para a realização das medidas da velocidade desta reação. Inicialmente abordamos os processos desempenhados durante o preparo das amostras de sílica. A seguir descrevemos o equipamento e a metodologia empregada na realização dos experimentos. Mais adiante mostramos as técnicas utilizadas para a aquisição e análise de dados. Finalmente ilustramos os procedimentos realizados para determinação da taxa de ataque e as correções efetuadas em seus valores.

### 2.1. Preparação da amostra

No presente trabalho, realizamos seis experimentos com amostras delgadas ( $\approx 0,2mm$ ) de sílica fundida do tipo Herasil. Este material é fabricado pela *United Lens Company* e suas características estão descritas na referência [13]. A seguir vamos descrever os processos realizados no preparo das amostras.

Após a caracterização de sua espessura inicial ( $s_0$ ), como mencionado na seção 3.1, iniciamos o processo de limpeza da amostra. Este procedimento é realizado para evitar que eventuais partículas depositadas em sua superfície alterem a velocidade de ataque da reação. Inicialmente a amostra é inserida em uma cuba de ultra-som. A sílica é colocada em um becker com uma mistura de água destilada e detergente, todo o conjunto é inserido na cuba permanecendo por um tempo de aproximadamente 10 minutos. Logo após, a solução é substituída por água destilada pura e a amostra permanece por mais 10 minutos no ultra-som. Este procedimento é sempre repetido por pelo menos cinco vezes.

O porta-amostras é construído a partir de um cilindro de Teflon (Figura 1) possuindo 45mm de altura e 60mm de diâmetro externo. Como veremos adiante, a amostra de sílica é colada em uma das superfícies planas deste cilindro. Um furo longitudinal com 15mm de diâmetro no centro do porta-amostras permite que a amostra seja iluminada pelo feixe laser. São abertos três canais paralelos ao eixo do cilindro para permitir a adaptação de dois fios

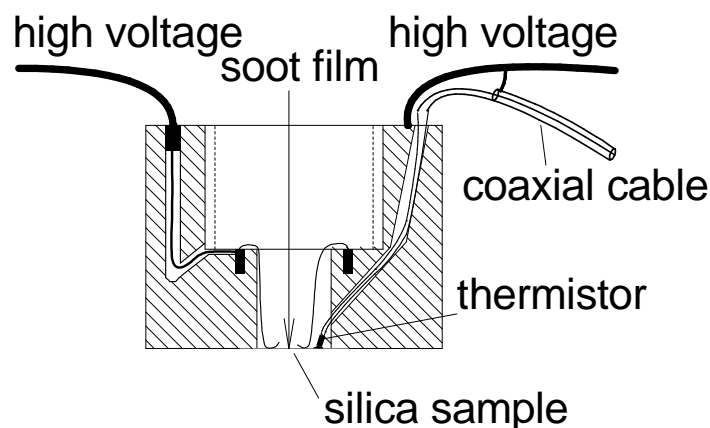


condutores da alta tensão e do sensor de temperatura. Também uma rosca interna na outra extremidade do porta-amstras permite que ele seja atarraxado no suporte do interferômetro.

A seguir adaptamos o sensor de temperatura ao porta-amstras, tendo o cuidado de deixar o bulbo do sensor alinhado com a superfície do cilindro onde a amostra é apoiada. Este cuidado é necessário para que não haja uma tensão mecânica provocada pelo sensor sobre o vidro, podendo ocasionar uma deformação na amostra, o que acarretaria uma distorção no padrão de interferência. Uma pequena gota de pasta térmica é colocada sobre o sensor para garantir um bom o contato térmico com a amostra.

Utilizamos dois fios finos e elásticos de metal de aproximadamente  $0,2\text{mm}$  de diâmetro para otimizar o contato elétrico entre a fonte de alta tensão e um eletrodo de fuligem que será depositado na amostra. Uma das pontas destes fios é conectada diretamente ao cabo oriundo da fonte de alta tensão, enquanto cerca de  $5\text{mm}$  da outra extremidade fica em contato com a fuligem depositada sobre a amostra. A pressão do fio contra a amostra é feita pela própria elasticidade do fio.

Após a instalação do termômetro e dos condutores, iniciamos o procedimento de colagem da amostra. Aplicamos uma camada fina de borracha de silicone sobre a superfície



**Figura 1: Porta amostras de Teflon com amostra, eletrodos e sensor de temperatura**

plana do porta-amstras e espalhamos com a ajuda de uma lâmina. A sílica é então colocada sobre a cola e cuidadosamente pressionada contra o porta-amstras. Após 24 horas aplicamos uma nova camada de borracha de silicone sobre a amostra, nas áreas não utilizadas na medida

interferométrica, estendendo-se até à borda do porta-amostras para garantir uma perfeita vedação, evitando assim que o ácido possa penetrar em seu interior (Figura 1).

Após os procedimentos de colagem, iniciamos o processo deposição da fuligem sobre a amostra. O eletrodo superior é construído a partir da deposição de uma delgada camada de fuligem sobre a superfície da sílica que já se encontra em contato com os fios condutores citados acima. Esta deposição é realizada no mesmo dia em que a amostra é atacada, pois percebemos uma alteração nas suas características, como condutividade elétrica e transparência, quando a mesma é deixada por muito tempo sobre a amostra. A deposição é realizada a partir da exposição da amostra à fumaça produzida por uma lamparina a querosene. Durante a exposição, o porta-amostras é protegido por uma capa de papel a fim de evitar que a fuligem atinja a superfície da amostra que entrará em contato com o ácido e a própria superfície do porta-amostras, evitando eventuais faíscas devido à alta tensão. A densidade da camada de fuligem é crucial para o sucesso dos resultados obtidos no ataque químico. Caso a camada apresente densidade excessiva, as imagens das franjas de interferência poderão ficar comprometidas, uma vez que o laser atravessa primeiro a superfície onde esta a fuligem. Por outro lado se a camada ficar rarefeita, o potencial aplicado poderá não chegar até à superfície da amostra. Visando a conseguir uma camada de fuligem com densidade adequada, no momento da deposição realizamos dois procedimentos:

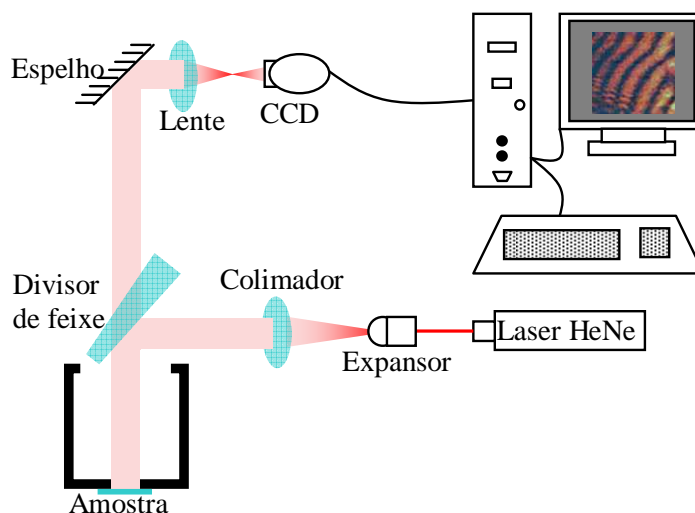
Primeiro medimos a intensidade de luz que atravessa a amostra antes e depois da deposição. Empiricamente determinamos que, para que não haja comprometimento da qualidade das imagens das franjas de interferência, a transparência deverá ser da ordem de  $-\log_{10}(I/I_0) = 0,12 \pm 0,04$ . Desta maneira, durante a deposição, a transparência é sistematicamente verificada até que a condição acima seja satisfeita.

O segundo procedimento é a verificação da resistência elétrica da fuligem entre pontos relativamente distantes na amostra. Uma medida de resistência é feita entre os dois fios utilizados como condutores da alta tensão. Embora parte da condução seja devida à fuligem depositada no próprio porta-amostras, o nível de resistência elétrica é da ordem de  $1M\Omega$ . O papel desempenhado pela fuligem será apenas manter o potencial aplicado pela fonte sobre a amostra, assim o nível de resistência elétrica se mostra satisfatório.

Após todo este processo, o porta-amostras é afixado no suporte do interferômetro de modo que a superfície coberta pela fuligem fique voltada para cima, e a outra superfície se posicione de maneira a receber o recipiente de HF para realização do ataque químico.

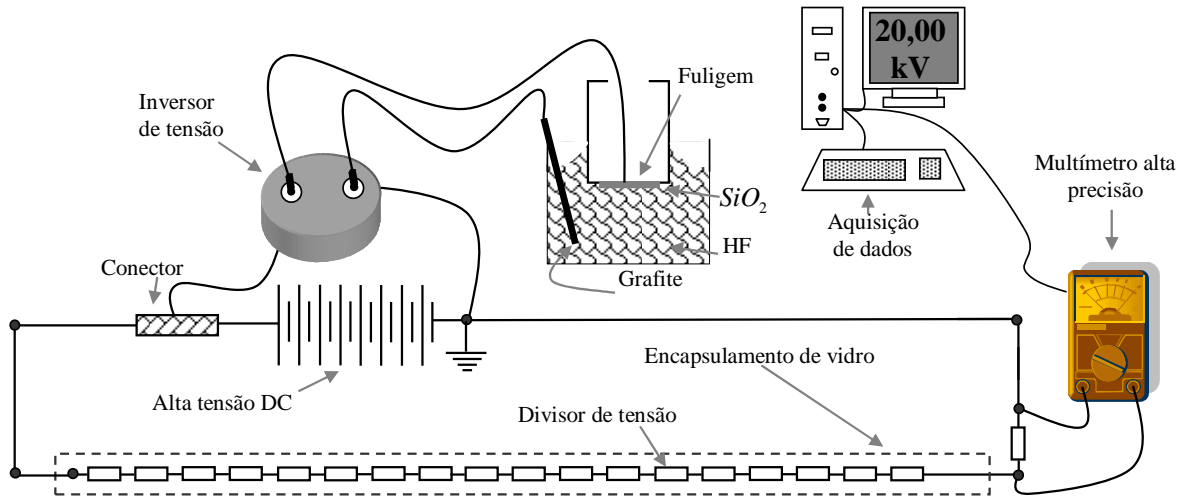
## 2.2. Descrição do experimento

Com o propósito de realizarmos a medida da dependência da velocidade de ataque  $HF - SiO_2$  com o campo elétrico aplicado, construímos um interferômetro que utiliza como fonte de luz um laser de  $HeNe$  ( $632,8nm$ ). O feixe é expandido e logo a frente é colimado por uma lente (Figura 2). Este aparato produz um feixe que é capaz de iluminar toda a superfície exposta da amostra. O feixe expandido é refletido por um divisor de feixes em formato de cunha e direcionado verticalmente para a amostra, sendo posteriormente refletido por suas duas faces. Como as faces não são totalmente paralelas, as duas reflexões produzem um padrão de franjas de interferência que é então direcionado, com o auxílio de um espelho, para uma lente. Esta lente adapta o tamanho da imagem à matriz de uma câmera CMOS. As imagens capturadas pela câmera são gravadas em um microcomputador, como descrito na seção 2.3.



**Figura 2:**Esquema óptico do interferômetro construído para a realização do ataque químico. O feixe oriundo do laser HeNe sofre uma expansão e é então colimado. A seguir é refletido por um divisor de feixes em forma de cunha de maneira que uma das reflexões do divisor é desviada e não interfere no experimento. O feixe de luz é refletido pelas duas faces da amostra gerando um padrão de interferência. Este padrão atravessa novamente o divisor e é desviado por um espelho para uma lente que ajusta o tamanho da imagem à matriz CMOS de uma câmera que é posicionada no plano focal da lente. As imagens são registradas por um computador de aquisição de dados.

O campo elétrico é gerado a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre as faces da amostra. Como dissemos na seção (2.1), o eletrodo superior é construído a partir da deposição de uma fina camada de fuligem sobre a amostra e próprio ácido utilizado no ataque desempenha o papel do segundo eletrodo. Dois cilindros de grafite ligados eletricamente à fonte de alta tensão são parcialmente mergulhados no ácido, desta forma o potencial do ácido era mantido no nível desejado.



**Figura 3: Esquema elétrico do experimento de ataque. O inversor de tensão permite escolher o sentido do campo aplicado. O bastão de grafite e a fuligem depositada sobre a amostra desempenham o papel de eletrodos. A associação de resistores encapsulada por um tubo de vidro serve como divisor de tensão. A tensão é medida no último resistor por um multímetro de alta precisão e enviada ao computador de aquisição de dados. Na realidade são utilizados dois bastões de grafite imersos no ácido. Os dois bastões estão conectados ao mesmo potencial. Isto garante que a eventual quebra de um dos bastões não interfira no potencial do ácido**

A determinação satisfatória do valor do campo elétrico aplicado implica na obtenção de valores precisos da tensão aplicada entre as superfícies da amostra. Com este propósito construímos um divisor de voltagem que consiste de 17 resistores com valores nominais de  $10M\Omega$ , um de  $1,2M\Omega$  e um de  $1k\Omega$  associados em série, sendo que os 18 primeiros são encapsulados por um tubo de vidro com parede de  $3mm$  de espessura para garantir um perfeito isolamento elétrico. A resistência equivalente da associação que está encapsulada no tubo é cuidadosamente medida com um multímetro de alta precisão e o valor encontrado é de  $R_{eq} = (174,138 \pm 0,005)M\Omega$ . O mesmo procedimento é utilizado para medir a resistência do resistor que se encontra fora do tubo e o valor obtido foi  $R_{med} = (9,894 \pm 0,001)k\Omega$ . Como o último resistor está ligado ao potencial da terra e tem valor muito mais baixo que a primeira associação, a tensão que chega até ele é quase vinte mil vezes menor que a tensão gerada pela

fonte. Desta forma não é necessário construir um sistema especial de isolamento elétrica para este resistor. Toda a associação é ligada em paralelo com a fonte de alta tensão e a ddp medida neste último resistor ( $\Delta\phi_{med}$ ) por um multímetro de alta precisão é automaticamente enviada ao computador de aquisição de dados (Figura 3) que calcula o valor da tensão aplicada da seguinte maneira:

$$\Delta\phi_{fonte} = \frac{R_{eq} + R_{med}}{R_{med}} \Delta\phi_{med} \quad (2.1)$$

em que  $\Delta\Phi_{fonte}$  é a tensão aplicada na amostra e  $\Delta\Phi_{med}$  é a tensão lida no último resistor. As tensões aplicadas na amostra variavam entre  $+20kV$  e  $-20kV$ , e o erro envolvido na leitura

das tensões é da ordem de  $\frac{\delta(\Delta\Phi_{fonte})}{\Delta\Phi_{fonte}} = 3 \times 10^{-4}$ . Neste valor está incluída uma parcela de

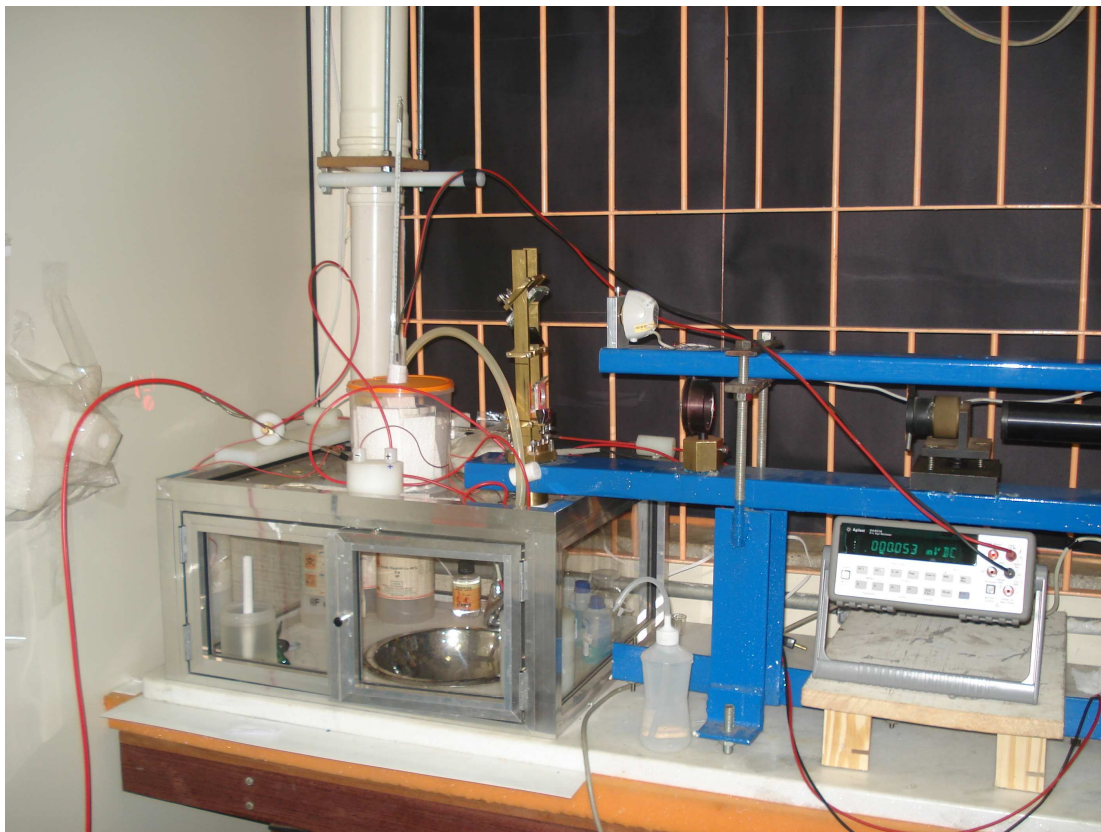
erros causados por possíveis variações da resistência da associação devido a mudanças de temperatura. Como veremos com mais detalhes na seção 3.2, um fio conecta ainda uma caixa metálica, onde a eletrônica do termômetro digital está instalada, ao pólo da fonte que está no potencial da fuligem. Percebemos então que o computador recebe também o sinal digital do termômetro; e o programa de aquisição registra, além das imagens das franjas de interferência, a temperatura da amostra e a tensão que está sendo aplicada. A temperatura da sala é ainda informada ao sistema manualmente em tempo real.

Além da variação do módulo do campo elétrico, necessitamos também de variar o sentido deste campo. Para viabilizar a realização deste tarefa, construímos um inversor de polaridade que nos permite escolher a polarização dos eletrodos. Esta comutação de polarização é feita manualmente no momento em que alteramos a tensão na fonte. A polarização só é alterada após o desligamento da fonte.

### 2.2.1. O ataque químico

Com o porta-amostras já afixado no interferômetro (Figura 4), inserimos dois fios responsáveis por conduzir o potencial até à fuligem. Como foi dito na seção 3.2, realizamos a ligação do cabo coaxial do termistor com a eletrônica do termômetro. Também como é mencionado na seção (2.2), são colocadas junto ao porta-amostras duas hastes de grafite possuindo  $2mm$  de diâmetro que ficam parcialmente submersas na solução de HF com o

objetivo de levar o outro potencial até ao ácido. Portanto, utilizamos como eletrodos a fuligem de um lado da amostra, e o próprio ácido do outro.



**Figura 4:** Foto do interferômetro construído para medida da velocidade de ataque  $HF - SiO_2$ .

A realização do ataque químico  $HF - SiO_2$  se dá mediante a observação das normas de segurança que devem ser adotadas para manuseio do ácido fluorídrico [14] - [16]. Como já se sabe a manipulação inadequada desta substância pode levar a consequências fatais. Todo o procedimento é realizado com vestuário adequado e o ataque é realizado dentro de uma capela confeccionada em alumínio e acrílico. Esta capela é dotada de um sistema de exaustão de ar, impedindo que os gases provenientes do ataque químico e possíveis evaporações contaminem a sala. O laboratório é ainda equipado com chuveiro de emergência. Adquirimos, também, substâncias que podem neutralizar o efeito do ácido em caso de contato ou derramamento acidental, como o gluconato de cálcio ( $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ ).



**Figura 5:** Console de controle utilizado nos ataques  $HF - SiO_2$ . Afixado na parede (acima), o comutador de polaridade. Na bancada principal se vê o computador de aquisição de dados, a fonte de alta tensão, o voltímetro (abaixo) e as caixas do monitor de áudio (à direita). Ao fundo a janela de vidro que possibilita o contato visual com a sala do ataque.

Uma dificuldade encontrada no momento do ataque é a sensível queda na qualidade das franjas de interferência a partir do instante em que o ácido entra em contato com o vidro (Figura 6). Este fato acontece devido à diferença da intensidade dos reflexos das duas superfícies da amostra. A Interface refletora superior é formada por vidro-ar. Os índices de refração dos dois meios são razoavelmente diferentes; apesar da camada de fuligem depositada sobre superfície, a interface apresentava uma refletância satisfatória. Já a interface inferior é formada por vidro-ácido que têm índices de refração muito próximos, resultando assim em uma baixa refletância. A diferença de intensidade das duas ondas de interferência causa um baixo contraste nas franjas. Outro fator que prejudica a qualidade das franjas é a



fuligem depositada sobre a amostra. O feixe expandido que é refletido na face inferior deve passar duas vezes pela fuligem. Apesar de a deposição de fuligem ter sido feita de maneira sistemática e cuidadosa, ela se torna um fator adicional que influencia neste problema.



**Figura 6: Imagem das franjas de interferência geradas pelos reflexos da luz nas duas faces da amostra. (i) antes e (ii) depois do contato entre amostra e ácido fluorídrico, indicando a queda da qualidade do sinal. Nesta amostra não é realizada a deposição de fuligem em uma de suas faces. A camada de fuligem prejudicaria ainda mais a visualização das franjas.**

A velocidade de ataque sofre influência da temperatura do sistema. As alterações causadas pela variação de temperatura contribuem para uma sensível redução na precisão dos resultados. Para minimizar essas flutuações, a sala onde o ataque é realizado é termicamente isolada com a instalação de placas de divisórias ocas revestidas de papel alumínio nas janelas, minimizando as trocas de calor da sala como meio externo. Além disso, o console de controle do experimento (Figura 5) é transferido para uma sala situada ao lado do local onde ocorre o ataque. Durante o experimento, a porta é mantida fechada sem que ninguém esteja presente naquele local. Como veremos na seção 2.4.4, os efeitos remanescentes da temperatura são corrigidos em primeira ordem utilizando um ajuste linear da função velocidade de ataque com campo zero versus temperatura.

Dispomos ainda de monitoração visual através de uma janela constituída de duas paredes de vidro que é instalada entre a sala do console e a sala do ataque. Construímos também um sistema monitoramento de áudio dotado de um microfone de alta sensibilidade. O microfone é implantado dentro da capela e o restante do equipamento fica na sala do console. Monitorando o áudio dentro da capela conseguimos detectar o aparecimento de faíscas que eventualmente acontece quando tensões muito elevadas são aplicadas.

A seguir descrevemos os procedimentos realizados durante o ataque químico. Primeiramente é necessário diluir a solução padrão de HF, que tem concentração de 40% , para obtermos uma nova solução com a concentração desejada. O procedimento de diluição é



realizado dentro da capela. Com o auxílio de uma proveta (confeccionada em Polipropileno Autoclavável) medimos o volume da solução padrão que será utilizada para confecção da solução final. Para minimizar alterações na concentração devido às reações químicas  $HF - SiO_2$ , utilizamos um volume relativamente grande de solução diluída, assim o volume total da solução deverá ser de  $150ml$ . Na seção 2.4.4 mostramos que a utilização deste volume resulta em pequenas alterações na concentrações e que uma correção é incluída na velocidade de ataque devido a estas variações. O cálculo do volume da solução HF a 40% é feito pela seguinte expressão:

$$V_{HF(40\%)} = \frac{\vartheta M_{HF}}{\rho_{HF(40\%)}} c . \quad (2.2)$$

sendo  $\vartheta = 375ml$  uma constante,  $\rho_{HF(40\%)} = 1,14g\ cm^{-3}$  a densidade da solução inicial,  $M_{HF} = 20,00637g\ mol^{-1}$  a massa molar da molécula de HF e  $c$  a concentração da solução final dada em  $mol\ L^{-1}$ . A seguir o volume da solução padrão é cuidadosamente despejado dentro de um becker. Posteriormente o volume de água destilada ( $150ml - V_{HF(40\%)}$ ) também é medido na proveta e vagarosamente misturado à solução inicial. Com a ajuda de um bastão de Teflon, a nova solução é homogeneizada e a seguir o becker é tampado.

Após o preparo da solução, esperamos um intervalo de tempo de aproximadamente uma hora para que a temperatura da solução se estabilize. Após este período, o programa de aquisição de dados é acionado e o ácido é colocado em contato com a amostra. A sala do ataque é então evacuada.

À medida que ocorre o ataque, a espessura do vidro tende a diminuir; com isto a superfície inferior se aproxima da superior. Desta forma percebemos uma variação temporal no caminho óptico do feixe que sofre a segunda reflexão. Podemos, então, observar um deslocamento no padrão das franjas de interferência.

O número de imagens capturadas por oscilação é de grande importância para o sucesso da análise de dados. Uma estimativa prévia indica que, para uma concentração em torno de 20%, é necessária a captura de uma imagem a cada 2 segundos. Quanto maior a concentração, maior deve ser a taxa de aquisição. Para uma concentração de 40% por exemplo, capturamos uma imagem a cada segundo.

Neste momento ainda não existe ddp aplicada às superfícies da amostra. No início do ataque, fazemos uma contagem visual da passagem das franjas por um ponto estabelecido na

tela, assim podemos estimar o tempo gasto para a passagem de aproximadamente dez franjas. Este é o tempo que deixamos cada valor de tensão aplicada. Convencionamos que o campo elétrico tem sinal positivo quando a fuligem for mais positiva que o ácido.

Nas primeiras experiências aplicamos campos positivos e negativos, todavia observamos que tensões que geram campos positivos acima de um determinado valor provocam um efeito extra de histerese. O ataque é influenciado por um efeito de memória das condições anteriores. Para altos valores de campos elétricos, constatamos uma sensível perturbação na velocidade da reação. A Figura 48 mostra barras de erro que tendem a aumentar para altos valores de campos. Estas barras de erro incluem o efeito mencionado acima. Possivelmente esta distorção na velocidade é causada por difusão de alguma espécie para dentro da amostra de sílica. Para evitar estas conseqüências indesejadas, optamos por aplicar ddps correspondentes a campos negativos, pois eles reproduzem a condição que teríamos se o ataque fosse realizado com vidros polarizados por efeito eletrotérmico.

A cada dois ou três valores de tensão aplicada, fazemos uma medida de referência, ou seja, a amostra é atacada sem que nenhuma ddp seja aplicada por um tempo igual ao de uma tensão qualquer. Desta maneira, temos na fase de tratamento de dados, vários valores de velocidade com campo zero. Estes dados são úteis, entre outras coisas, para determinarmos o fator de correção da velocidade de ataque com a temperatura como vemos na seção 2.4.4.

### **2.3.      *Aquisição dos dados***

Durante o ataque químico, várias informações são enviadas para o computador de aquisição de dados. Para realizar a coleta e armazenamento destas informações, desenvolvemos um programa que tem a função de receber os dados a partir de conexões com periféricos e gravar estes dados no disco rígido do computador. A tela deste módulo do sistema é mostrada na Figura 7. Basicamente três periféricos estão se comunicando com o micro no momento da aquisição de dados.



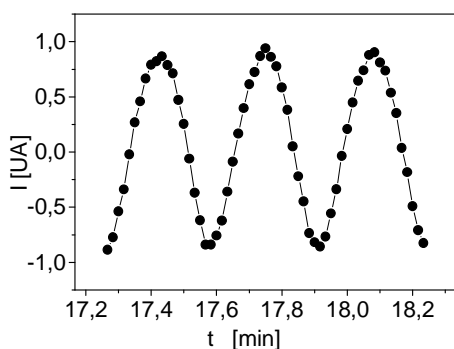
**Figura 7:** Tela do programa de aquisição de dados. Além de fazer a aquisição da imagem das franjas de interferência, o sistema registra, em tempo real, a temperatura da amostra e a tensão aplicada entre suas superfícies. A temperatura da sala é informada manualmente, via teclado. Existe ainda um campo de observação onde se pode digitar algum evento ocorrido durante o experimento

O primeiro periférico é uma câmera CMOS que registra imagens do padrão de franjas gerado a partir da interferência das ondas oriundas das reflexões nas duas superfícies da amostra. A comunicação com a câmera é feita via porta USB e as imagens são transmitidas em tempo real para a tela do computador. Estas imagens são capturadas em formato Bitmap (BMP) possuindo 277 x 237 pixels. O segundo periférico é um multímetro de alta precisão (marca Agilent - 34401A) que registra a voltagem em um dos resistores do divisor de tensão mencionado na seção (2.2). A comunicação com o multímetro é realizada por uma das portas seriais do micro. Finalmente, o ultimo periférico a se comunicar com o micro é um termômetro digital ligado a um sensor de temperatura que está em contato direto com a amostra. Este termômetro também se comunica via porta serial com o micro e é discutido em detalhes na seção 3.2. A temperatura da sala onde o ataque químico ocorre é ainda informada periodicamente ao sistema via teclado.

Antes do início da aquisição de dados, a taxa de aquisição é informada ao sistema. Esta taxa depende exclusivamente da concentração do ácido utilizada no ataque. Desta forma garantimos um número suficiente de pontos para um tratamento satisfatório das imagens. A Figura 8 mostra os pontos relativos às imagens em função do instante de aquisição. A cota de cada ponto do gráfico é referente à intensidade de luz em um determinado local escolhido na

amostra. Como vemos a seguir, este procedimento é o princípio básico da análise de dados desenvolvida neste trabalho.

Os dados são armazenados de duas formas: As imagens são gravadas diretamente como arquivo *Bitmap* (BMP) e os demais dados armazenados em forma de tabela em um arquivo texto.



**Figura 8:** Variação da intensidade virtual do padrão de franjas com o tempo para uma amostra atacada com ácido a 40%. Para uma taxa de aquisição de 1 imagem por segundo obtemos aproximadamente 20 pontos por oscilação. A definição da intensidade virtual, dada por  $\cos(a(t))$  na equação (2.13), será explicada na seção 2.4.2.

## 2.4. Análise dos dados

Após a fase de aquisição descrita na seção acima, iniciamos o tratamento dos dados. O conjunto de dados que temos agora disponível é composto das imagens das franjas de interferência e de uma tabela que relaciona o momento em que cada imagem é capturada com a tensão aplicada entre suas superfícies da sílica, a temperatura da amostra e a temperatura da sala.

Para esta tarefa desenvolvemos outro programa que realiza uma sofisticada análise espaço-temporal das franjas determinando a velocidade do ataque químico em função do campo aplicado. Como já foi mencionado, durante o ataque vários valores de tensão são aplicados na amostra. A (Tabela 1) mostra um exemplo dos 20 primeiros valores de tensão aplicados a uma amostra e os horários de início e final da aplicação.

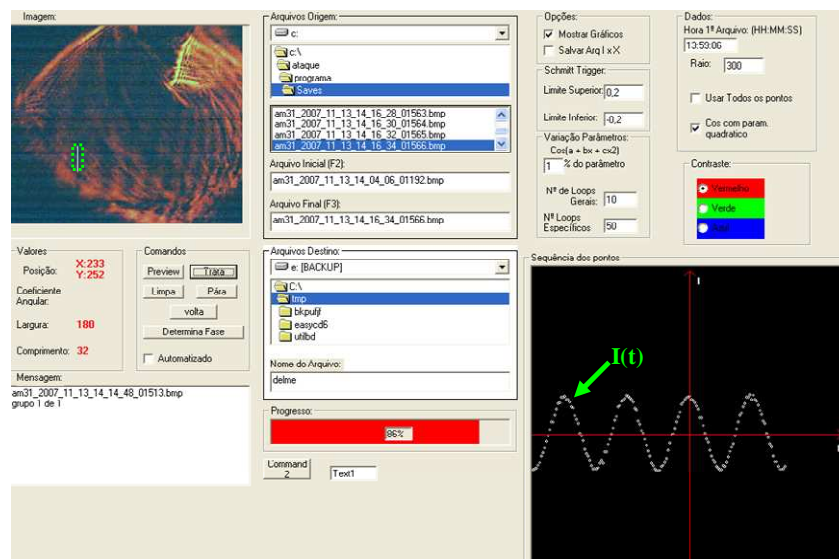
Início	Final	Tensão (KV)	Início	Final	Tensão (KV)
10:04:36	10:10:43	0,00	10:48:01	10:51:25	12,24486
10:10:57	10:13:59	2,01109	10:53:10	10:56:02	0,00
10:14:42	10:18:02	-4,03643	11:05:37	11:09:10	14,32959
10:18:44	10:22:08	0,00	11:11:06	11:13:32	0,00
10:22:20	10:26:58	6,03428	11:13:49	11:18:35	16,47627
10:27:06	10:31:07	8,10574	11:20:11	11:23:09	0,00
10:32:26	10:35:00	0,00	11:23:28	11:27:24	18,36480
10:35:06	10:39:02	1,05930	11:29:09	11:31:11	0,00
10:39:19	10:43:02	10,09898	11:31:15	11:35:07	3,17735
10:44:27	10:47:37	0,00	11:37:09	11:40:12	-20,93285

**Tabela 1:** Exemplos das vinte primeiras tensões aplicadas na amostra durante o ataque e o horário de início e final de cada tensão

O tratamento das imagens pode ser feito utilizando dois métodos diferentes, são eles:

### 2.4.1. Análise por modo local

Inicialmente as imagens são apresentadas na tela para que um conjunto delas seja selecionado para análise. A Figura 9 mostra a tela do software. No exemplo da figura são selecionadas as imagens de número 1192 até 1566, totalizando 375 imagens a serem analisadas. A seguir escolhemos a imagem central do intervalo a fim de limitarmos uma área onde é tomada a média das intensidades da cor vermelha de cada pixel. Para isso selecionamos manualmente, com o *mouse*, uma área retangular sobre a figura de modo que o lado maior do retângulo seja paralelo ao padrão de franjas, e o outro lado seja menor que a largura de uma franja. No primeiro passo do tratamento, o sistema converte a intensidade da cor vermelha de cada *pixel* da área selecionada em um valor numérico e toma uma média sobre os valores de todos os *pixels* do retângulo. Então este valor médio é relacionado com o instante em que a amostra é capturada resultando em uma função que oscila no tempo  $I(t)$ .



**Figura 9:**Tela do programa desenvolvido para análise de dados. O retângulo pontilhado sobre a imagem representa a área selecionada manualmente onde são tomadas as médias das intensidades da cor vermelha de cada *pixel*. A função oscilante  $I(t)$  representa os valores destas médias.

Após a determinação da função numérica  $I(t)$ , os valores das intensidades são deslocados de modo que a função passe a oscilar em torno do ponto zero. Este deslocamento é realizado utilizando a seguinte equação:

$$I_D(t) = I(t) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(t_i) \quad (2.3)$$

onde  $N$  é o número de imagens escolhidas para o tratamento. No próximo passo a função é normalizada:

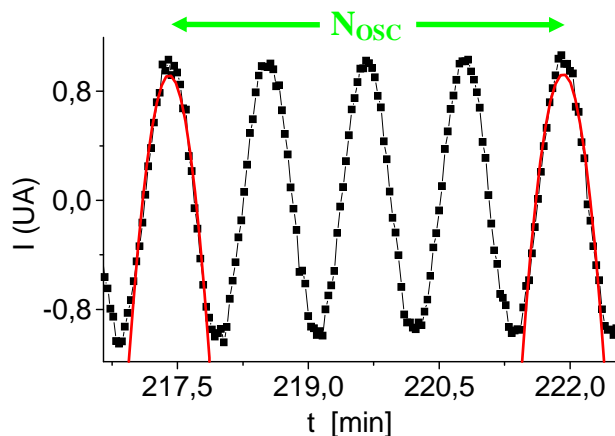
$$I_{NOR}(t) = \frac{I_D(t)}{\sqrt{N^{-1} \sum_i [I_D(t_i)]^2}} \quad (2.4)$$

A seguir uma função trigonométrica  $\cos(a+bt+ct^2)$  é ajustada na função  $I_{NOR}(t)$ . O processo de ajuste desta função trigonométrica é realizado da seguinte maneira: inicialmente determinamos de modo relativamente impreciso os valores das constantes  $a$  e  $b$ . O sistema ajusta uma função quadrática  $f_k(t) = \mathcal{A}_k + \mathcal{B}_k t + \mathcal{C}_k t^2$  no primeiro e no último máximo da função  $I_{NOR}(t)$  (onde  $k = 1, 2$  para o primeiro e último ajuste respectivamente) determinando o valor médio do período (Figura 10):

$$\bar{P} = \frac{\mathcal{B}_1 \mathcal{C}_2 - \mathcal{B}_2 \mathcal{C}_1}{2 \mathcal{C}_1 \mathcal{C}_2 N_{osc}} \quad (2.5)$$

onde  $N_{osc}$  é o número de oscilações entre os dois ajustes. E os parâmetros são determinados por:

$$b = \frac{2\pi}{\bar{P}} \quad \text{e} \quad a = \frac{\pi \mathcal{B}_1}{\mathcal{P} \mathcal{C}_1} \quad (2.6)$$



**Figura 10:** Determinação do período médio da função  $I_{NOR}(t)$  para encontrar as constantes  $a$  e  $b$  do argumento da função trigonométrica a ser ajustada.

Uma vez determinados os parâmetros, fazemos um ajuste fino de  $I_{NOR}(t)$  com a função  $\cos(a+bt+ct^2)$ . A mudança na espessura da amostra causa uma variação do campo aplicado e com isso uma alteração na velocidade de ataque. Deste modo acrescentamos um parâmetro quadrático  $c$  no argumento do cosseno. Variando cada um dos parâmetros, obtemos o melhor ajuste quando a condição:

$$\delta I'' = \sum_{i=1}^N \left[ I_{NOR}(t_i) - \cos(a+bt_i+ct_i^2) \right]^2 \rightarrow \text{mínimo} \quad (2.7)$$

for satisfeita. Inicialmente, atribuímos para  $a$  e  $b$  os valores determinados no processo descrito acima. O valor inicial atribuído para  $c$  é zero. O sistema testa um conjunto de valores, em torno do valor inicial, para cada parâmetro. O valor mais adequado para um certo parâmetro é determinado a partir do ajuste de uma parábola nos três menores valores de  $\delta I''$ . A seguir determinamos o valor de  $\delta I''$  relacionado ao mínimo desta parábola e comparamos este valor com o menor  $\delta I''$  encontrado no procedimento (2.7). O valor do parâmetro que está relacionado ao menor dos dois valores comparados é eleito como novo parâmetro. Após a verificação dos três parâmetros ( $a, b$  e  $c$ ), o sistema volta a verificar o primeiro. Este processo é repetido sucessivamente até que o loop complete dez iterações. Na primeira iteração, um conjunto mais amplo de valores é percorrido para cada parâmetro em busca de um eventual valor mais afastado que melhor se enquadre no parâmetro. A equação (2.8) nos fornece o erro relativo entre a função cosseno e os dados experimentais. A (Figura 11) mostra um exemplo da curva gerada pelo programa para otimizar os parâmetros:

$$E = \left| \frac{\delta I''}{\bar{I}''} \right| = 2N \frac{\sum_{i=1}^N \left[ I_{NOR}(t_i) - \cos(a+bt_i+ct_i^2) \right]^2}{\sum_{i=1}^N \left[ I_{NOR}(t_i)^2 + \cos(a+bt_i+ct_i^2) \right]^2} \quad (2.8)$$

Valores típicos obtidos para a equação (2.8) no mínimo da função são da ordem de  $\sim 3 \times 10^{-6}$

Dentro da amostra o comprimento de onda do laser *HeNe* vale  $\lambda = 0,434 \mu m$  [17] - [18]. Portanto cada oscilação significa o ataque de uma camada da amostra equivalente a

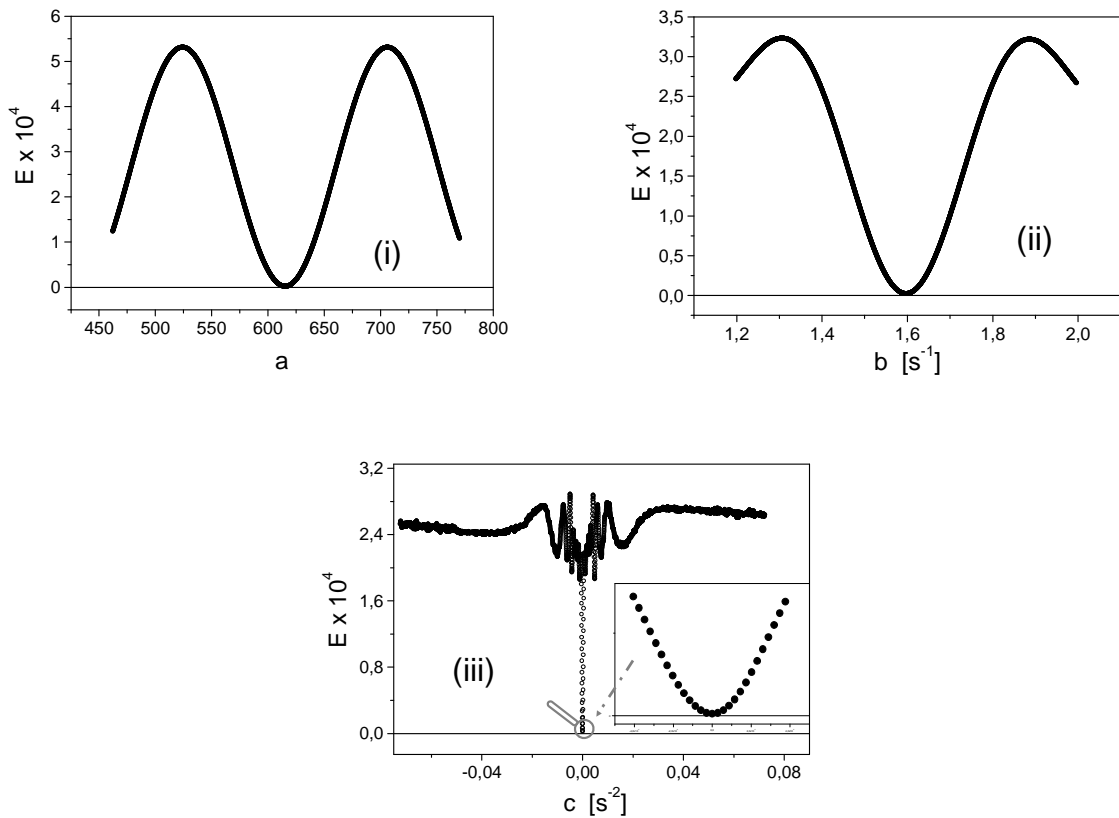
$\lambda_{1/2} = \frac{\lambda}{2} = 0,217 \mu m$  de espessura. Podemos então relacionar o argumento da função cosseno

$g(t) = a + bt + ct^2$  com a espessura atacada por:

$$s(t) = \frac{\lambda_{1/2}}{2\pi} g(t) = \frac{\lambda_{1/2}}{2\pi} (a + bt + ct^2) \quad (2.9)$$

E a velocidade de ataque da amostra é determinada por:

$$\dot{s}(t) = \frac{\lambda_{1/2}}{2\pi} (b + 2ct) \quad (2.10)$$



**Figura 11:** Curva gerada pelo programa para escolha do valor dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  de forma que a condição (2.7) seja satisfeita. A figura (iii) mostra uma ampliação na região do mínimo. No caso do parâmetro  $c$  um espectro maior de valores é verificado para evitar que o programa escolha um mínimo local.

Apesar da complexidade, a precisão oferecida por este método não é tão grande como a apresentada no modelo que vemos a seguir, visto que o retângulo selecionado na amostra no início do tratamento deve ser bem menor que a largura de uma franja. Desta maneira, a média das intensidades não é feita sobre muitos pontos (*pixels*).

Este método é desenvolvido para tratamento das imagens que não apresentam um número considerável de franjas paralelas em uma certa região. Como todas nossas amostras

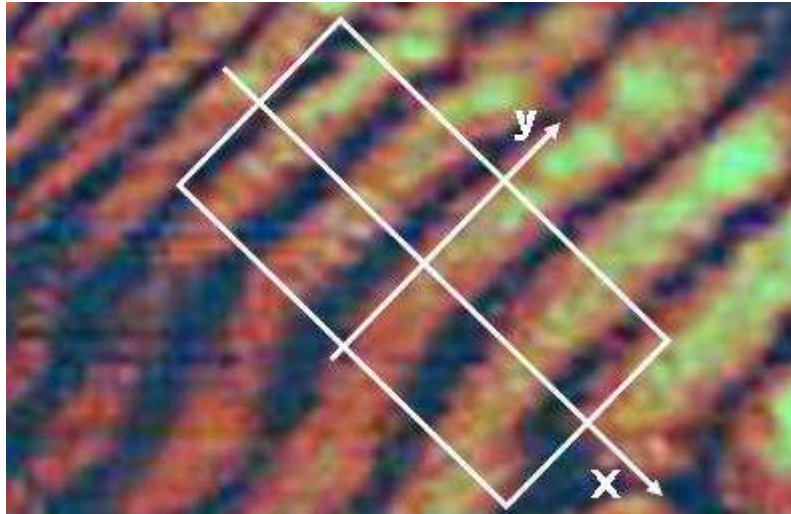


apresentam pelo menos uma região com franjas paralelas este método não é utilizado para determinação da velocidade para uma dada tensão. Como vemos na seção 2.4.3, utilizamos esta técnica para determinar a velocidade global de um experimento. A seguir abordamos o processo que é efetivamente utilizado na determinação das velocidades.

#### **2.4.2. Análise por método espaço-temporal**

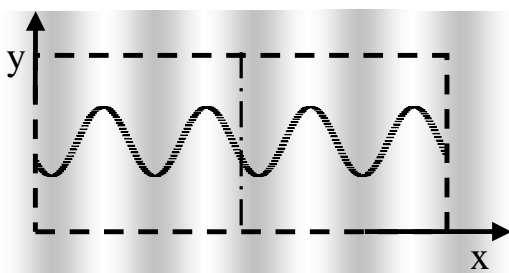
Este método fornece uma incrível precisão na determinação da velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$ , pois, para cada imagem, ele realiza uma análise espacial tomando uma área muito maior que no processo abordado na seção anterior. Como é dito naquela seção, a utilização deste método depende da existência de um número mínimo de franjas ( $\approx 3$ ) paralelas em uma região escolhida da amostra.

A exemplo dos procedimentos descritos na seção 2.4.1, devemos primeiramente escolher um conjunto de imagens referentes a uma certa tensão aplicada a fim de realizar a análise de dados e determinar a velocidade de ataque. Inicialmente selecionamos, de forma manual (utilizando o *mouse*) na imagem, um segmento de reta paralelo ao padrão das franjas de interferência. Um retângulo que é posteriormente determinado tem dois lados paralelos a este segmento. A seguir, marcamos na imagem três pontos que determinarão os vértices do retângulo (Figura 12). Apenas uma das coordenadas do segundo e do terceiro ponto marcado é utilizada na determinação de cada vértice, a outra coordenada é estabelecida pelo sistema de forma que a área tenha o formato retangular. O quarto vértice também é escolhido pelo sistema pelo mesmo motivo. Atribuímos uma coordenada cartesiana ao sistema para facilitar o entendimento do processo de análise. Escolhemos ainda um ponto sobre o eixo  $x$  (geralmente próximo ao centro do retângulo) para informar ao sistema o local onde medimos a fase do cosseno que é ajustado à imagem. O modelo da (Figura 13) mostra a área selecionada e uma linha indicando o local de observação da fase.



**Figura 12:** Imagem real do padrão de franjas. Área retangular escolhida para análise e sistema cartesiano correspondente.

Iniciando a análise, o sistema toma uma média das intensidades da cor vermelha sobre todos os pontos (*pixels*) de um segmento de reta paralelo ao eixo  $y$  que correspondem a um dado valor de  $x$ . A esta média é relacionada o valor de  $x$  correspondente. Este processo é realizado para todos os valores de  $x$  dentro do retângulo. O procedimento descrito gera uma função  $I(x)$  (intensidade versus posição) que oscila espacialmente. Esta técnica é realizada para todas as imagens selecionadas para análise. Como cada imagem corresponde a um determinado instante, a intensidade é agora função da posição e do tempo.  $I = I(x, t)$ . A (Figura 13) mostra um modelo da área retangular selecionada e uma função cosseno ajustada às intensidades de luz.



**Figura 13:** Imagem idealizada da área selecionada para análise sobre a imagem do padrão de interferência. Ajuste de uma função cosseno sobre a imagem. A linha vertical (com pontos) no centro do retângulo indica o local onde a fase da função trigonométrica será observada.

A próxima etapa do tratamento dos dados é semelhante ao procedimento descrito na seção (2.4.1). Os valores da intensidade são deslocados para oscilar em torno de zero:

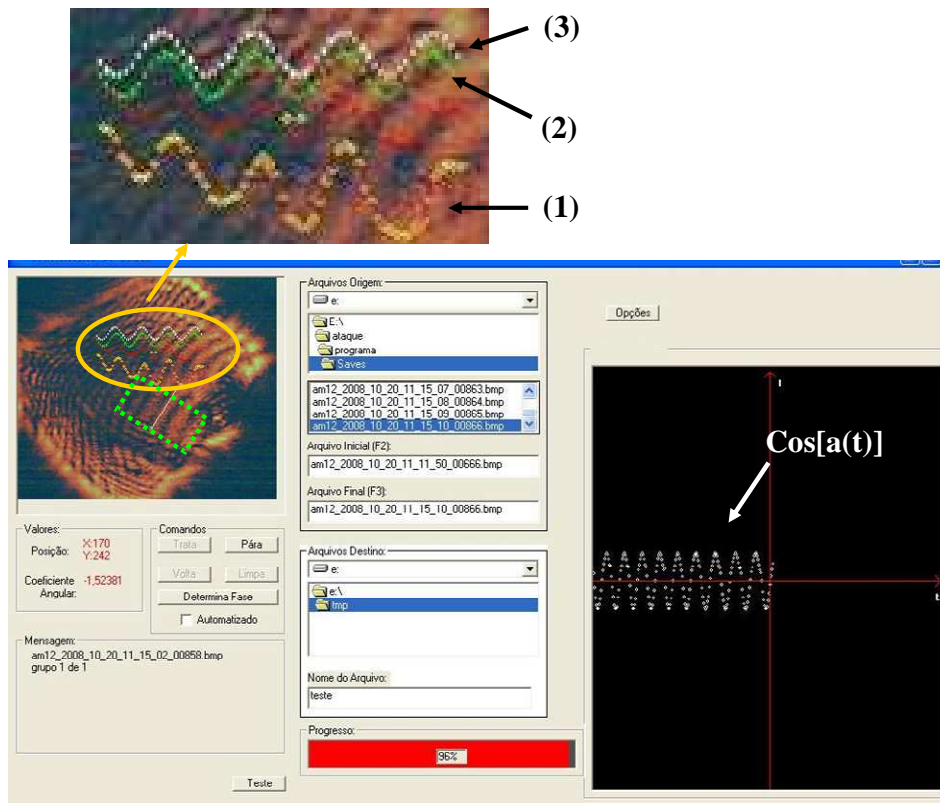
$$I_1(x, t) = I(x, t) - \frac{1}{N_x} \sum_{i=1}^{N_x} I(x_i, t) \quad (2.11)$$

Agora a soma se dá sobre todos os valores de  $x$  para cada  $t$ , ou seja, uma dada imagem. No próximo passo as curvas são normalizadas

$$I_2(x, t) = \frac{I_1(x, t)}{\sqrt{N_x^{-1} 2 \sum_i [I_1(x_i, t)]^2}} \quad (2.12)$$

Uma função trigonométrica  $\cos(a(t) + b(t)x + c(t)x^2)$  é ajustada para cada instante. Isto significa que os parâmetros  $a(t)$ ,  $b(t)$  e  $c(t)$  são agora funções do tempo, ou seja, para cada instante temos um conjunto diferente dos três parâmetros. O ajuste com a função trigonométrica também é análogo ao descrito na seção (2.4.1):

$$\delta I'' = \sum_{i=1}^{N_x} \left[ I_2(x_i, t) - \cos(a(t) + b(t)x_i + c(t)x_i^2) \right]^2 \rightarrow \text{mínimo} \quad (2.13)$$



**Figura 14:** Tela do programa de análise de dados utilizando o método espaço-temporal. O retângulo pontilhado sobre a imagem delimita a área selecionada para realizar o tratamento. A linha clara no centro do retângulo indica a posição do eixo  $x$  onde a fase está sendo observada. A função  $\cos[a(t)]$  representa a intensidade virtual de luz. A ampliação acima mostra as curvas geradas pelo programa: (1) Curva já está normalizada e oscilando em torno de zero; (2) Função  $\cos(a + bx)$  ajusta a curva anterior, porém com os parâmetros  $a$  e  $b$  determinados de modo impreciso; (3) Função  $\cos(a + bx + cx^2)$  ajusta aos dados experimentais com os parâmetros definitivos.

Os procedimentos realizados para a determinação desses parâmetros são praticamente idênticos aos descritos na seção (2.4.1). A única diferença é que naquela seção temos a intensidade como função do tempo. Desta vez ela é função da posição também, e o somatório da equação (2.13) se dá sobre os valores de  $x$ . O parâmetro quadrático  $c$  é adicionado ao argumento do cosseno devido a não homogeneidade das franjas. Os valores típicos dos parâmetros e seus erros são mostrados na

Tabela 2.

Data do experimento	Parâmetro “a”		Parâmetro “b”		Parâmetro “c”	
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
13/11/07 (i)	0 a $2\pi$	$6 \times 10^{-3}$	$\sim 0,3$	$6 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5}$
13/11/07 (f)	0 a $2\pi$	$1 \times 10^{-2}$	$\sim 0,4$	$1 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
22/04/08 (i)	0 a $2\pi$	$1 \times 10^{-2}$	$\sim 0,4$	$1 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
22/04/08 (f)	0 a $2\pi$	$7 \times 10^{-3}$	$\sim 0,3$	$7 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5}$
13/05/08 (i)	0 a $2\pi$	$6 \times 10^{-3}$	$\sim 0,3$	$2 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$
13/05/08 (f)	0 a $2\pi$	$1 \times 10^{-2}$	$\sim 0,3$	$1 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
09/10/08 (i)	0 a $2\pi$	$1 \times 10^{-2}$	$\sim 0,4$	$8 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$
09/10/08 (f)	0 a $2\pi$	$2 \times 10^{-2}$	$\sim 0,4$	$6 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
20/10/08 (i)	0 a $2\pi$	$1 \times 10^{-2}$	$\sim 0,5$	$1 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
20/10/08 (f)	0 a $2\pi$	$8 \times 10^{-3}$	$\sim 0,4$	$5 \times 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$

**Tabela 2: Valores típicos dos parâmetros presentes no argumento da função cosseno da equação (2.13).(i) valores relacionados à imagens obtidas no início do experimento. (f) Valores relativos à imagens do final do experimento, quando as imagens apresentam queda da qualidade das franjas**

A estimativa do erro de cada parâmetro ( $\delta P$ ) foi realizada a da seguinte

forma:  $\delta P = \varepsilon \sqrt{\sum_{l=1}^{N_x} \left( \frac{\partial P}{\partial I_2(l)} \right)^2}$ , onde  $P = (a, b, c)$  representa os três parâmetros;

$\varepsilon = \sqrt{\frac{\delta I''}{N_x - 3}}$  com  $\delta I''$  dado pela (2.13) é a estimativa do erro estatístico de  $I_2(x)$  para cada

valor de  $x$ ; e  $\frac{\partial P}{\partial I_2(l)} = \frac{P[I_2(l) + 0,1] - P[I_2(l)]}{0,1}$  é a derivada discreta de cada parâmetro.

Baseado no erro do parâmetro  $a$  estimamos o erro da espessura da camada atacada como sendo da ordem de  $2nm$ . O parâmetro  $c$  apresenta um erro relativo de aproximadamente 10%, o que justifica sua manutenção nos cálculos.

A fase resultante  $a(t)$  permite calcular a espessura  $s(t)$  da camada atacada por:

$$s(t) = \frac{\lambda_{1/2}}{2\pi} [a(t) - a(0)] \quad (2.14)$$

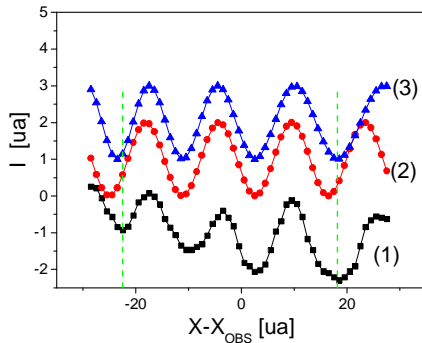
sendo  $\lambda_{1/2} = 0,217 \mu m$  a metade do comprimento de onda do laser na amostra.

Uma análise crítica das curvas resultantes revela que  $s$  contém um erro sistemático que oscila no tempo. Este erro é causado por defeitos estáticos nas imagens que não correspondem às franjas. Podemos reduzir consideravelmente o erro usando o seguinte processo. Após uma completa análise das franjas um perfil estático de intensidade é definido calculando o desvio da média temporal da intensidade com o ajuste trigonométrico:

$$S(x) \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} [I_2(x, t_i) - \cos(a(t_i) + b(t_i)x + c(t_i)x^2)] \quad (2.15)$$

onde expressão  $N_T$  é o número de imagens em um intervalo de tempo suficientemente grande (pelo menos 10 oscilações ou aproximadamente 300 imagens). Este perfil  $S$  representa um padrão estático de intensidade, que não corresponde ao movimento das franjas. Com a ajuda desta função estática, definimos um perfil de intensidade normalizado correto:

$$I_3(x, t) = I_2(x, t) - S(x) \quad (2.16)$$



**Figura 15: Comparação das curvas durante o processo de tratamento: (1) Dados experimentais apenas normalizados e oscilando em torno do ponto zero; (2) Função  $\cos(a + bx)$  ajustada aos dados experimentais, com parâmetros determinados de modo impreciso; (3) Função  $\cos(a + bx + cx^2)$  ajustada aos dados experimentais com parâmetros otimizados, antes de realizar a subtração de padrões estáticos.**

e então repetimos os procedimentos (2.11) a (2.14) determinando, desta maneira, a espessura corrigida  $s_{corr}(t)$ . Com este método, a espessura da camada removida da amostra pode ser determinada com um erro típico de  $2nm$ . Velocidades de ataque medidas durante a aplicação

de um dado potencial elétrico têm um erro típico  $\left| \frac{\delta V_{erro}}{V} \right| \approx 0,2\%$ .

### 2.4.3. Determinação da taxa de ataque

Como mencionado na seção (2.3), no momento da aquisição o computador registra as imagens contendo o padrão de interferência e um arquivo texto com dados correlacionados do

instante em que a imagem é capturada com a diferença de potencial aplicada entre as faces da amostra, a temperatura da amostra e a temperatura da sala. Vemos ainda que durante o ataque aplicamos diferentes valores de tensão na amostra e que cada valor permanece por um tempo suficiente para que aproximadamente dez franjas de interferência passem por um determinado ponto na tela do computador.

Até o presente momento descrevemos os métodos disponíveis para realizarmos a análise dos dados e verificar a velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$ . A seguir expomos o processo completo da análise, desde o tratamento das imagens até a associação da velocidade de ataque com o campo elétrico.

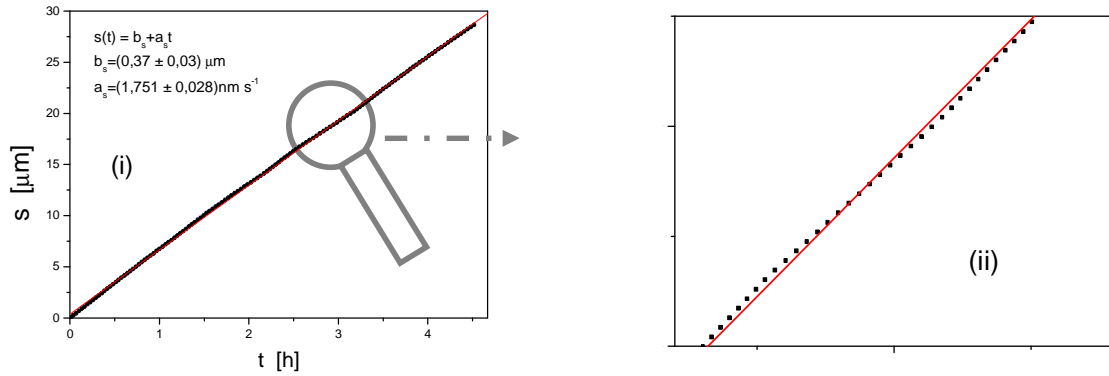
O primeiro passo da análise é fazer um tratamento de todo o experimento como um conjunto único de dados (sem discriminar os dados referentes às tensões aplicadas) utilizando o método descrito na seção (2.4.1 – Análise por modo local). Apesar de a precisão deste método não ser tão eficiente como a da técnica descrita na seção (2.4.2 – Análise por método espaço - temporal) optamos por utilizá-lo devido a dois fatores. No decorrer do experimento surgem alterações na qualidade e na forma das franjas. Deste modo o segundo método dificilmente conseguiria fazer a leitura dessas franjas numa mesma área selecionada para todo o experimento. A finalidade deste primeiro passo é gerar uma função da espessura atacada com o tempo para que possamos calcular o campo elétrico em cada instante. Sendo assim a precisão oferecida por este método se mostra suficiente, pois conseguimos apurar valores da

espessura atacada com um erro relativo de  $\left| \frac{\delta s_{erro}}{s} \right| \approx 0,3\%$ .

O processo descrito na seção (2.4.1) é interrompido após o término do procedimento ilustrado na equação (2.4). Neste momento temos valores da intensidade que oscilam no tempo. Para determinar a espessura atacada em função do tempo precisamos apenas contar estas oscilações e realizar a multiplicação deste valor pela metade do comprimento de onda do laser no vidro. Com esta finalidade, empregamos o programa desenvolvido para o aparato utilizado na medida de espessura das amostras descrito na seção 3.1. O sistema realiza a contagem das oscilações e relaciona a espessura atacada com o tempo de ataque durante todo o experimento. A (Figura 16) (i) mostra a curva característica desta função. Um ajuste linear fornece uma aproximação da expressão da espessura em função do tempo dada por:

$$s(t) = a_s t + b_s \quad (2.17)$$

O valor característico de  $a_s$  para o experimento do dia (09/10/08) também é mostrado na (Figura 16). Uma ampliação do gráfico é mostrada na figura (ii). Observando esta ampliação percebemos pequenos desvios do ajuste linear. Estes desvios são causados pela variação na tensão aplicada na amostra. O objetivo deste trabalho é determinar com razoável precisão os valores destes desvios.



**Figura 16: (i) Variação da espessura da amostra contra tempo de ataque. O gráfico abrange o tempo referente a todo o ataque do experimento do dia (09/10/08), incluindo todas as tensões a ela aplicadas. O coeficiente linear ( $b_s$ ) deveria ser zero, porém os pontos experimentais não podem ser bem representados por uma equação de primeiro grau. (ii) Ampliação de uma região do gráfico mostrando que pequenos desvios do ajuste aparecem devido à aplicação de uma nova tensão.**

A partir desta relação podemos determinar o valor do campo elétrico como uma função do tempo usando a seguinte expressão:

$$E_{ap}(t) = \frac{\phi_{fuligem}(t) - \phi_{acido}(t)}{s_0 - s(t)} = \frac{\phi_{fuligem}(t) - \phi_{acido}(t)}{s_0 - a_s t} \quad (2.18)$$

em que  $\phi_{fuligem}(t)$  e  $\phi_{acido}(t)$  são os potenciais na fuligem e no ácido respectivamente, dado por  $\phi_{fuligem}(t) - \phi_{acido}(t) = \Delta\phi_{fonte}(t)$  que foram determinados na equação (2.1),  $s_0$  é a espessura inicial da amostra calculada na seção (3.1). e  $a_s$  é o coeficiente angular da equação (2.17).

A seguir iniciamos o processo de análise das imagens para cada valor de tensão aplicada separadamente. Estas medidas são realizadas utilizando-se o processo descrito na seção (2.4.2). Como é mencionado naquela seção, o programa retorna para cada tensão um conjunto de valores  $s_{corr}(t)$  que representa a espessura retirada da amostra durante o tempo atacado em presença da referida tensão. A velocidade de ataque é então determinada por um ajuste de segunda ordem da correlação determinada experimentalmente:

$$s_{corr}(t) = a_{sc} + b_{sc}t + c_{sc}t^2 \quad (2.19)$$

E a velocidade é então determinada por:

$$V(t) = \dot{s}_{\text{coor}}(t) = b_{sc} + 2c_{sc}t \quad (2.20)$$

Como a análise é feita para uma determinada tensão, a dependência temporal dos potenciais na equação (2.18) deve ser ignorada neste intervalo de tempo. Calculando a (2.18) para  $t$  combinando com a (2.20), podemos escrever a velocidade de ataque em função do campo aplicado para uma determinada tensão aplicada por:

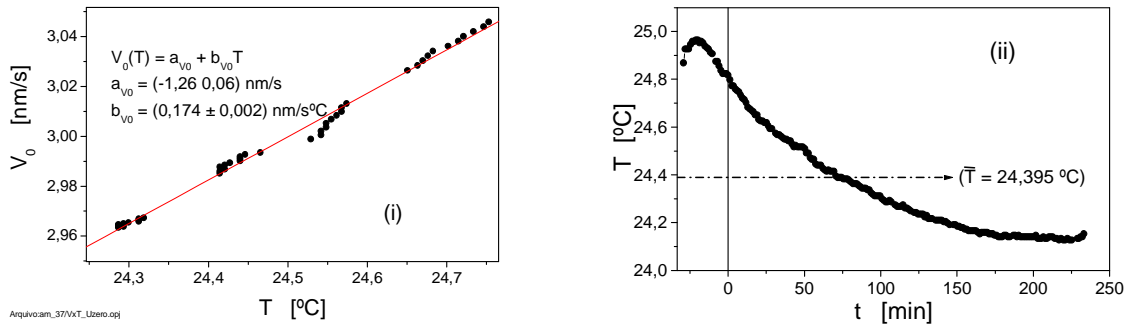
$$V_{\Delta\phi=cte}(E_{ap}) = b_{sc} + \frac{2c_{sc}}{a_s} \left[ s_0 - (\phi_{\text{fuligem}} - \phi_{\text{acido}}) E_{ap}^{-1} \right] \quad (2.21)$$

Os resultados experimentais são mostrados nos gráficos da seção 5.2.

#### 2.4.4. Discussão dos erros e correções na taxa de ataque

Alguns fatores contribuem para redução na precisão das medidas da velocidade de ataque. Vimos na seção (2.2.1) que mudanças na temperatura do sistema alteram a velocidade de ataque e que utilizamos alguns artifícios para minimizar essas variações dentro do laboratório durante o experimento. Todavia ainda existe um erro causado por uma variação remanescente da temperatura. Durante o experimento realizamos várias medidas de velocidade sem a aplicação de campo elétrico. Este procedimento tem como finalidade, entre outras coisas, auxiliar na subtração dos efeitos da temperatura na velocidade. Realizamos uma correção em primeira ordem destes efeitos plotando os valores da velocidade medidos sem campo elétrico em função da temperatura  $V_0(T)$ . Através de um ajuste linear obtido deste gráfico, determinamos a função  $V_0(T) = a_{V_0} + b_{V_0}T$  (Figura 17i). Esta correlação foi determinada de maneira específica para cada experimento. Durante todo o experimento a temperatura do sistema (vidro + ácido) é monitorada e seus valores são gravados no computador de aquisição de dados. Realizando este procedimento construímos um gráfico da temperatura em função do tempo  $T(t)$ . Fazendo uma análise qualitativa deste gráfico escolhemos uma temperatura média  $\bar{T}$ , ou seja, a temperatura em torno da qual o sistema oscila durante o experimento (Figura 17ii). A velocidade de ataque em presença de campo elétrico é então corrigida para esta temperatura ( $\bar{T}$ ).





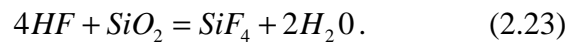
**Figura 17: (i):** Velocidade de ataque sem campo aplicado em função da temperatura. O coeficiente linear tem valor absurdo devido à distância da origem [ $T = 0$ ] e à qualidade dos dados experimentais, todavia na correção de temperatura este valor não é utilizado. Na equação (2.22) o valor do coeficiente linear desta função é cancelado permanecendo somente a derivada da função. **(ii)** Curva característica da variação da temperatura durante o experimento. O início da análise dos dados se dá no instante  $t=0$ . A temperatura média tomada para análise dos dados é  $\bar{T} = 24,395^\circ\text{C}$ .

A correção dos valores da velocidade com a temperatura é feita com a ajuda da função  $V_0(T) = a_{v_0} + b_{v_0}T$ . Considerando que o coeficiente angular desta função não varia com o campo, ou seja,  $b_{v_0}$  é constante para todo o experimento, a subtração dos efeitos da temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$V_{corr}(E_{ap}, \bar{T}) = V(E_{ap}, T) - V_0(T) + V_0(\bar{T}) \quad (2.22)$$

sendo  $V(E_{ap}, T)$  a velocidade expressa na equação (2.21). Estas correções melhoram sensivelmente os resultados, sendo que os valores típicos das correções de temperatura são da ordem de  $|\delta V_T / V| \approx 0.5\%$ .

Investigamos um outro efeito que poderia mascarar o valor da velocidade. Durante o ataque, moléculas de HF do ácido reagem com moléculas de  $\text{SiO}_2$  da amostra de sílica gerando um tipo de gás e água através da seguinte reação [19]:



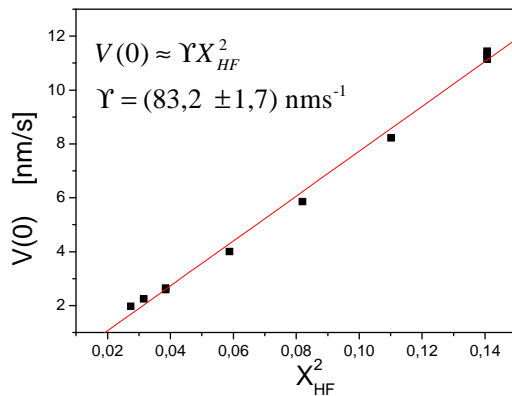
Deste modo, no decorrer do experimento a concentração do ácido tende a diminuir por dois motivos: (1) pela retirada de moléculas de HF e (2) pela inserção de água na solução. Verificamos se esta alteração na concentração produz erros consideráveis na velocidade de ataque através do seguinte procedimento. O decréscimo do número de moles de  $\text{SiO}_2$  da amostra durante o experimento pode ser escrito por:

$$\delta n_{\text{SiO}_2}(t) = \frac{A \times \delta s}{V_{\text{SiO}_2}} \quad (2.24)$$

em que  $A$  é a área da amostra exposta ao ácido,  $\delta s$  é a espessura da camada retirada da amostra (dada pela equação (2.19)) e  $V_{SiO_2} = 27,3182 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  é o volume molar da molécula de dióxido de silício. A fração molar  $X_{HF}$  é definida em termos do número de moles  $n_i$  (onde os “i” representam os componentes da solução) por [20]:

$$X_{HF} = \frac{n_{HF}}{n_{HF} + n_{H_2O}} \quad (2.25)$$

O gráfico abaixo mostra a variação da velocidade de ataque na ausência de campo elétrico em função do quadrado da concentração dada em fração molar



**Figura 18:** Variação da velocidade de ataque sem campo elétrico em função da concentração dada em fração molar. O ajuste linear é utilizado somente para a avaliação do erro causado pela variação da concentração devido às moléculas de HF retiradas da solução e das moléculas de água nela inseridas devido à reação química do ataque.

Deste modo podemos escrever:

$$\begin{aligned} \delta V &= 2\gamma X_{HF} \delta X_{HF} = \\ &= 2\gamma X_{HF} \left[ \frac{n_{H_2O}}{(n_{HF} + n_{H_2O})^2} \delta n_{HF} - \frac{n_{HF}}{(n_{HF} + n_{H_2O})^2} \delta n_{H_2O} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Podemos ainda relacionar a variação do número de moles de água e de HF com a variação do número de moles de dióxido de silício usando a relação (2.23), por:

$$\delta n_{SiO_2} = \frac{1}{2} \delta n_{H_2O} = -\frac{1}{4} \delta n_{HF} \quad (2.27)$$

Combinando com a equação (2.24) e utilizando na (2.26), temos a variação da velocidade com a espessura atacada pelo ácido:

$$\delta V = \frac{-8\gamma A X_{HF}}{V_{SiO_2}} \times \frac{0,5n_{HF} + n_{H_2O}}{(n_{HF} + n_{H_2O})^2} s(t) \quad (2.28)$$

Data	# Amostra	V <sub>SOL(40%)</sub> [ml]	V <sub>H2O(ADD)</sub> [ml]	% massa	n <sub>HF</sub> [mol]	n <sub>H2O</sub> [mol]	C [mol/L]	X <sub>HF</sub>
29/08/07	22	75,00	75,00	21,33	1,7095	7,0024	11,40	0,19622
13/11/07	31	75,00	75,00	21,33	1,7095	7,0024	11,40	0,19622
22/04/08	37	75,00	75,00	21,33	1,7095	7,0024	11,40	0,19622
13/05/08	24	75,00	75,00	21,33	1,7095	7,0024	11,40	0,19622
09/10/08	06	62,24	86,39	18,06	1,4186	7,1489	9,48	0,16558
20/10/08	12	150,0	0	40,00	3,4189	5,6951	22,793	0,37512
07/07/09	--	25,00	15,00	26,22	0,5698	1,7801	0,2424	14,2454
07/07/09	--	29,85	10,15	30,82	0,6804	1,6956	0,2863	17,0090
07/07/09	--	35,00	5,00	35,55	0,7977	1,6059	0,3318	19,9436
07/07/09	--	20,00	20,00	21,33	0,4559	1,8673	0,1962	11,3963
07/07/09	--	18,00	22,00	19,32	0,4103	1,9022	0,1774	10,2567

**Tabela 3: Dados das soluções utilizadas nos ataques. Número da amostra, data do ataque, volume de solução a 40% utilizado no ataque, volume de água adicionada à solução, porcentagem de massa da solução, número de moles de HF (estequiométrico), número de moles de água (estequiométrico), concentração em mol por litro, concentração em fração molar. As primeiras seis linhas da tabela se referem a amostras de  $\approx 200\mu m$  de espessuras. Estas amostras são identificadas por um número (coluna 2) durante uma prévia avaliação da qualidade do padrão de interferência fornecido por elas. As últimas cinco linhas são referentes a amostras de  $\approx 2mm$  nas quais o teste de qualidade é foi realizado.**

A profundidade total da camada atacada é da ordem de  $s_{final} = 50\mu m$ , a área da amostra exposta ao ácido tem valores próximos a  $A = 1,6cm^2$ . Tomando-se ainda os valores do volume molar do óxido de silício  $V_{SiO_2} = 27,3182cm^3mol^{-1}$ , da constante  $\Upsilon$  (Figura 18), e os valores médios das concentrações estequiométricas das seis primeiras linhas da

Tabela 3 ( $n_{HF} + n_{H_2O} = 8,7118mol$ ) e ( $\overline{0,5n_{HF} + n_{H_2O}} = 7,782mol$ ), percebemos que o erro médio relativo da velocidade devido à mudança na concentração causada pela própria reação é da ordem de  $|\delta V_c / V| \sim 10^{-3}$ . Durante a análise de dados, uma correção é adicionada à velocidade de ataque devido à mudança de concentração.

Todavia pode ainda existir um erro devido à mudança de concentração causada pela evaporação de HF durante o experimento. Esta evaporação é atenuada pela implantação de um anel de Teflon que é alocado na região compreendida entre o porta-amostras e a borda interna do becker que contém o ácido.

Uma terceira hipótese é que a concentração possa variar localmente na região do ataque devido ao “consumo” de moléculas de HF e um possível atraso na reposição da molécula devido à difusão da mesma na solução. Para avaliar esta hipótese são realizadas medidas da velocidade de ataque em diferentes regiões da amostra. Os resultados mostram

que não há diferença considerável entre a velocidade de ataque na borda e no centro da amostra o que indica que a difusão não causa erro apreciável. Este procedimento é realizado para várias amostras e, dentro da margem de erro considerada, o mesmo valor para as velocidades no centro e na borda é encontrado para todas. A diminuição de HF local traria como conseqüência uma velocidade menor no centro da amostra, uma vez que a região da borda teria uma reposição de moléculas vindas da região lateral vizinha, o que não aconteceria no centro.

Neste capítulo descrevemos os procedimentos realizados no experimento que resultaram na obtenção de uma função que correlaciona a velocidade de ataque  $HF - SiO_2$  com o campo elétrico aplicado. Iniciamos descrevendo os métodos utilizados na preparação da amostra. A seguir detalhamos a realização do experimento e as precauções tomadas durante o manuseio do ácido. Descrevemos também as técnicas empregadas para a análise de dados. Mostramos dois métodos desenvolvidos no tratamento das imagens e detalhamos os procedimentos para obtenção dos resultados. Finalmente discutimos os possíveis erros existentes nos resultados e os processos para minimizá-los. A seguir descrevemos os experimentos e medidas complementares realizadas para que fosse possível a obtenção dos resultados.

### 3. Experimentos e Medidas Complementares

Até agora vimos a metodologia empregada no experimento principal deste trabalho, a análise de dados e o tratamento dos erros. Neste capítulo descrevemos alguns experimentos adicionais que são realizados de modo a auxiliar na obtenção dos resultados. Iniciamos com o aparato que possibilita a determinação precisa da espessura das amostras utilizadas no experimento principal. A seguir descrevemos as técnicas utilizadas na construção de um termômetro que possui um dispositivo de isolamento elétrica, possibilitando a obtenção de valores da temperatura em locais submetidos à alta tensão. Continuamos a descrição dos experimentos detalhando o processo empregado para medida da condutividade elétrica do ácido em função da concentração. A seguir detalhamos um experimento empregado para a polarização eletrotérmica de amostras de sílica. Finalmente falamos sobre o ultimo experimento, que é realizado com o intuito de obtermos uma densidade maior de pontos na função que relaciona a velocidade de ataque com a concentração do ácido.

#### 3.1. Medida de espessura da amostra

Um de nossos interesses neste trabalho é determinar o comportamento da taxa de ataque da reação  $HF - SiO_2$  em relação a um campo elétrico aplicado externamente à amostra de vidro. O campo elétrico é gerado a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre as superfícies de uma amostra de sílica que tem aproximadamente 0,2 mm de espessura. Para determinar o valor do campo elétrico com a precisão desejada precisamos conhecer a espessura inicial desta amostra com erro relativamente pequeno. Para realizar esta tarefa adaptamos um interferômetro de Michaelson de modo que possamos utilizá-lo como instrumento de medida das espessuras. Antes de realizar as medidas de espessura fazemos uma triagem com todas as amostras adquiridas para determinarmos a qualidade do padrão de franja exibida por elas. As quarenta amostras são analisadas uma a uma no interferômetro descrito na seção 2.2 e a elas são atribuídos um número e uma nota conforme a qualidade das franjas. A segunda coluna da

Tabela 3 mostra os números atribuído a cada amostra. Somente as seis primeiras linhas da tabela são referentes às amostras delgadas.

### 3.1.1. Mecanismo óptico do interferômetro utilizado na medida da espessura das amostras

A Figura 19 mostra o esquema óptico do interferômetro que é adaptado para realizar a medida da espessura das amostras delgadas de sílica. Neste aparato um feixe de laser HeNe atinge o divisor  $D_1$  e é dividido em dois feixes. Um deles é refletido pelos espelhos  $E_1$  e  $E_2$ , sofrendo um desvio de  $180^\circ$  e posteriormente iluminando o foto-detector. O outro feixe atinge os espelhos  $E_3$  e  $E_4$  fixados em um transladador e é dirigido de maneira a formar um padrão de interferência com o primeiro. O carro (transladador) pode deslizar sobre um trilho. A direção do movimento está indicada nas setas da figura. Esta configuração do interferômetro elimina, em primeira aproximação, os efeitos de possíveis movimentos de rotações causadas por eventuais imperfeições no trilho.

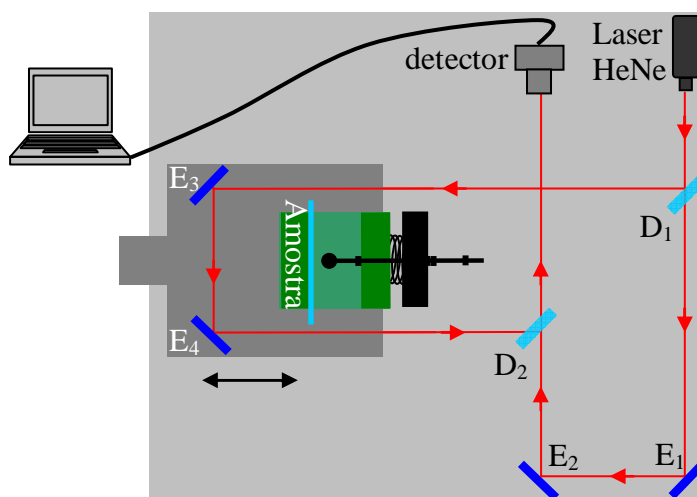


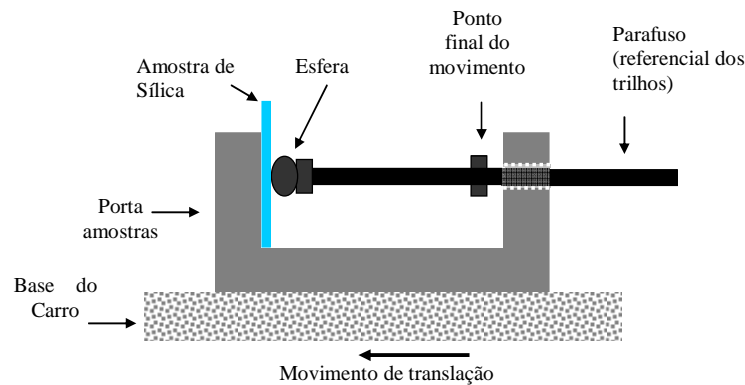
Figura 19: Esquema opto-mecânico do interferômetro adaptado para medir espessura das amostras de sílica. As medidas realizadas com este equipamento foram da ordem de 0,2mm e apresentaram erro característico de  $\frac{\delta S_{0erro}}{S_0} \approx 0,05\%$

### 3.1.2. Dispositivo mecânico do interferômetro

Inicialmente a mola mostrada na Figura 19 mantém o transladador em uma das extremidades do percurso. Uma das pontas de um fio é presa ao transladador. Este fio passa por duas polias e sua outra extremidade é conectada a um recipiente plástico. Este recipiente fica verticalmente dependurado e é sustentado somente pelo fio mencionado acima. O recipiente plástico tem volume de dois litros. Inicialmente enchemos o recipiente com água. Isto faz com que o transladador seja pressionado contra a mola e puxado pelo fio para a outra

extremidade do percurso. O movimento inicia quando um registro é aberto e a água começa a ser liberada do recipiente. Neste momento a força que pressiona o carro contra a mola (peso do conjunto água + recipiente) começa a diminuir até ser vencida pela força da mola. A Figura 21 mostra a foto do interferômetro.

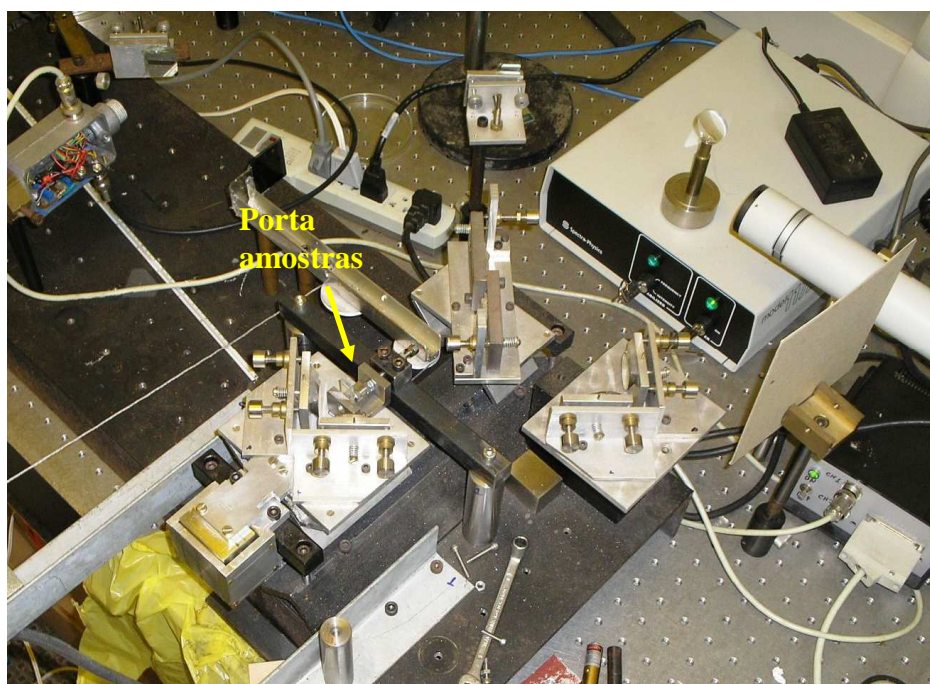
A medida é realizada a partir do deslocamento do transladador. Um suporte em forma de “U” (Figura 20) é instalado no referencial móvel. Uma das hastes deste suporte é perfurada e atravessada por um parafuso que é preso no referencial do trilho. Na extremidade deste parafuso é afixada uma esfera que toca internamente a haste do porta-amostras em forma de “U” (que não foi perfurada) determinando o ponto de início do movimento. Uma porca presa ao parafuso toca também internamente a outra haste do suporte determinado assim o ponto final do movimento.



**Figura 20: Porta-amostras do interferômetro utilizado para medida de espessura das amostras. O parafuso contendo a esfera e a porca estão no referencial do trilho enquanto o porta-amostras e amostra estão no referencial do carro. O sentido do movimento é indicado na seta abaixo. No início do movimento a esfera toca internamente a haste do porta-amostras (para medida de referência) ou a própria amostra (para medida com amostra), determinando de modo preciso o ponto inicial do movimento. No final do movimento a porca afixada ao parafuso toca internamente a outra haste do porta-amostras marcando, também de modo preciso, o ponto final do movimento.**

Conforme o carro se movimenta, a distância entre os braços do interferômetro se modifica, assim percebemos um movimento no padrão das franjas. Este padrão é direcionado para um fotodetector que está ligado a um conversor analógico digital. O valor da intensidade luminosa em um determinado ponto do padrão é então gravado em um microcomputador. Nosso sistema de aquisição de dados está limitado a uma taxa de captura de aproximadamente 5kHz. O movimento disforme do carro ou uma velocidade acima de um determinado valor causam movimentos rápidos das franjas, impossibilitando assim a aquisição de um número suficiente de pontos e comprometendo a eficácia da análise dos dados. Uma dificuldade que encontramos é a instabilidade da velocidade. Desenvolvemos inicialmente um sistema de

amortecedor para tentar estabilizar a translação. O sistema é constituído de uma seringa de vidro que tem seu corpo preso a um suporte móvel que pode ser travado, permanecendo assim no referencial da mesa. Seu bico é vedado de forma que a água contida em seu interior não escoe por aquele orifício. Antes do início da medida, o êmbolo da seringa é manualmente encostado no carro e durante o movimento este êmbolo é pressionado para dentro do corpo da seringa. A água então é expulsa da seringa através do pequeno espaço existente entre o interior de seu corpo e o êmbolo. Devido à viscosidade da água que escoava da seringa, as trepidações do movimento são amortecidas. Algumas amostras são medidas utilizando esta configuração, porém o erro encontrado nas medidas não está dentro dos níveis ideais. Isto acontece devido ao ato de pressionar a seringa manualmente contra o carro. Uma segunda mola também é afixada no suporte que sustenta a seringa. O suporte é manualmente empurrado através de uma pressão feita na mola até que a mesma atinja um determinado comprimento. Assim podemos controlar a força exercida sobre o carro para todas as medidas. Apesar de a pressão ser feita sempre de maneira sistemática, as deformações no suporte causadas por esta pressão não ocorrem do mesmo modo ocasionando uma variação inconstante na distância percorrida pelo translador.

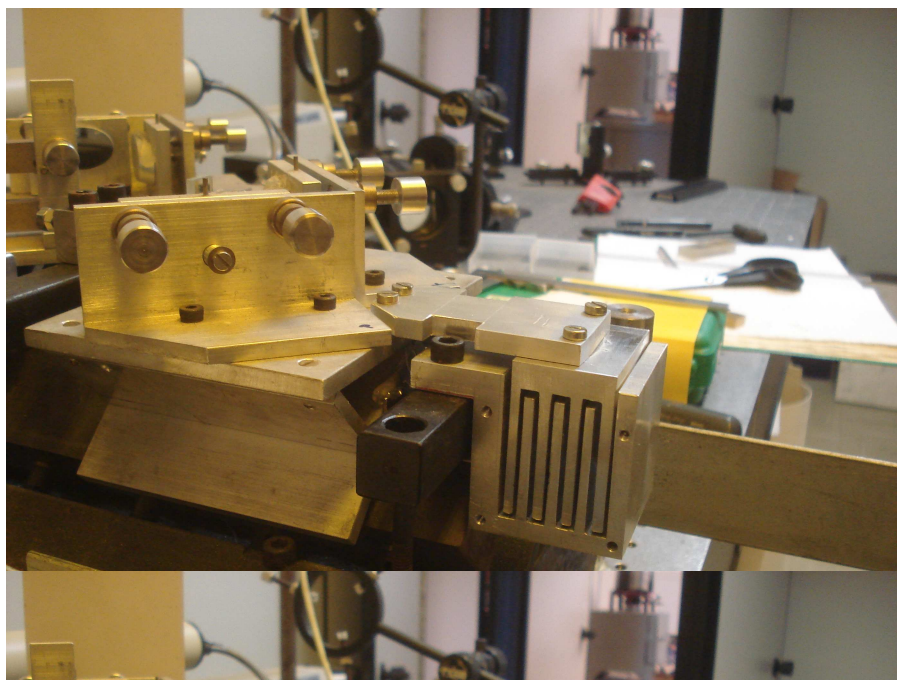


**Figura 21:** Foto do interferômetro adaptado para medidas de espessuras de amostras delgadas de sílica.

Após várias tentativas chegamos a um modelo de amortecedor que atende satisfatoriamente às necessidades de equilíbrio na translação. O dispositivo construído baseia-



se em um recipiente de alumínio contendo em seu interior várias haletas. Este recipiente é fixado no referencial do trilho e preenchido com um óleo de alto coeficiente de viscosidade. Uma segunda peça de alumínio contendo também haletas, que se encaixam perfeitamente entre as haletas do recipiente, é mergulhada neste óleo e então presa ao carro. Durante o movimento, o óleo é pressionado contra as paredes das haletas fazendo com que o movimento ocorra de forma suave. Com este aparato conseguimos medidas da espessura com erros perfeitamente aceitáveis.



**Figura 22 – Foto do Carro e amortecedor do interferômetro de medida de espessura. A parte superior do amortecedor é instalada no carro enquanto a parte inferior é presa no referencial da mesa. A abertura lateral é fechada e o espaço existente entre as haletas é preenchido com óleo de alto coeficiente de viscosidade.**

### **3.1.3. Procedimentos durante a medida da espessura**

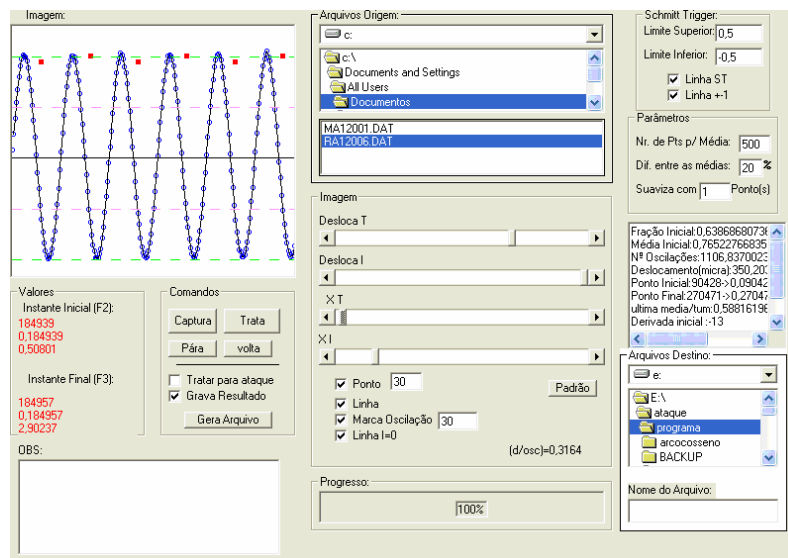
Para cada amostra, realizamos inicialmente seis medidas sem que a amostra de sílica seja colocada no suporte. Desta forma podemos medir o percurso total do movimento do carro. A seguir a amostra é colocada entre a esfera presa ao parafuso e uma das hastes do suporte em “U” (Figura 20). Novamente tomamos seis medidas com a nova configuração. A espessura da amostra é determinada por uma simples subtração do deslocamento realizado com a amostra pelo deslocamento realizado sem a amostra. A translação feita sem que a amostra seja colocada no suporte (referência) é da ordem de  $\approx 400\mu m$ . Como a espessura da amostra é aproximadamente a metade deste deslocamento, o movimento feito com a amostra

inserida no equipamento (medida) é, também, da ordem de metade deste valor. Em cada medida são capturados aproximadamente 300.000 valores de intensidade a cada minuto.

A aquisição dos dados é realizada através de um programa desenvolvido no trabalho da referência [21], em linguagem pascal. Optamos por esta linguagem de programação devido à necessidade de uma alta taxa de aquisição. No momento da aquisição, os dados são armazenados na memória RAM do micro, e somente após o término os dados são transferidos para um arquivo texto no HD. Este arquivo é constituído de uma seqüência de valores que são proporcionais à intensidade do padrão de interferência tomada em um determinado ponto. Desta forma obtemos uma função oscilatória.

### 3.1.4. Análise de dados

Para realizar a análise de dados, desenvolvemos um software em modo gráfico. O arquivo texto é carregado em um “Array” e mostrado na tela do programa (Figura 23).



**Figura 23:** Tela do software desenvolvido para tratamento dos dados. A função oscilante no canto superior direito é formada por dados experimentais. A partir dos dados capturados o sistema realiza a contagem das franjas e determina o deslocamento do carro. Desta maneira podemos calcular a espessura da amostra.

Utilizando o mouse do computador, selecionamos nos dados mostrados um ponto na crista ( $I_c$ ) e outro no vale ( $I_v$ ) da função oscilatória. A partir destes valores, o sistema realiza a translação da função para que a oscilação seja realizada em torno o ponto zero. Esta operação é realizada segundo a expressão:

$$I_1(t) = I(t) - \frac{I_c + I_v}{2} \quad (3.1)$$

A seguir a função é normalizada:

$$I_2(t) = \frac{2I_1(t)}{I_c - I_v} \quad (3.2)$$

Uma vez obtida a função acima, o programa inicia a contagem das oscilações. Para evitar erros na contagem relacionados a ruídos no sinal, simulamos um *Schmitt Trigger* virtual. Inicialmente determinamos dois limiares (geralmente  $\pm 0,5$ ). O sistema percorre o arquivo de dados e só conta uma oscilação após passar por esses dois valores sucessivamente. Além do número inteiro de oscilações devemos considerar também as frações iniciais e finais de oscilação. Como o sistema começa e termina a contagem das oscilações na crista mais próxima ao primeiro e ao último limiar superior respectivamente, as partes inicial (antes do primeiro limiar superior encontrado) e final (após o último limiar superior) do conjunto de dados não são computadas. Para isso desenvolvemos um sistema que determina as frações de oscilação no início e final da função. A seguir explicamos o processo realizado para o cálculo da fração no início da função. A determinação da fração final é realizada de maneira análoga.

Inicialmente o sistema toma uma média (que representaremos por  $\bar{I}_0$ ) dos valores dos  $n$  primeiros pontos da função. O valor de  $n$  é previamente informado ao sistema de modo que a média desses valores represente um valor confiável da fase no instante do início do movimento.

No próximo passo devemos determinar o sinal da derivada da função para calcularmos sem ambiguidade a fração de oscilação. Este cálculo é feito tomando-se a média dos próximos  $n$  pontos ( $\bar{I}_1$ ) e comparando com  $\bar{I}_0$  até que a condição

$$|\bar{I}_1 - \bar{I}_0| \geq a\bar{I}_0 \quad (3.3)$$

seja satisfeita. Nesta equação o parâmetro ( $a$ ) também é informado ao sistema (geralmente  $a = 0,2$ ). Assim determinamos o sinal da derivada por:

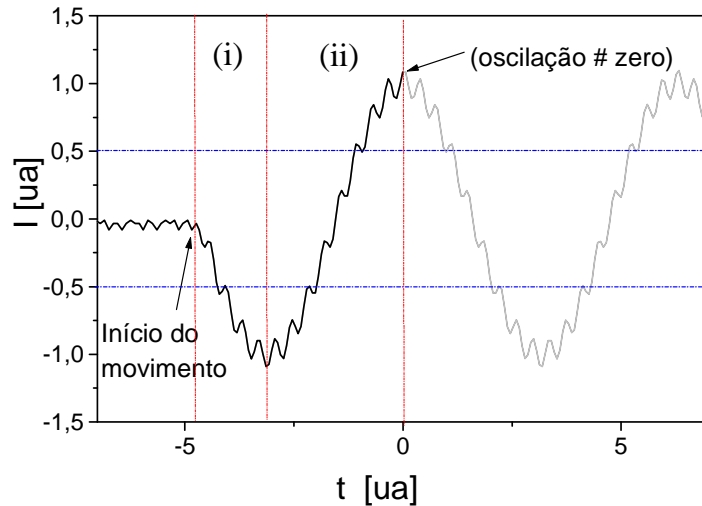
$$\mathfrak{S} = \frac{\bar{I}_1 - \bar{I}_0}{|\bar{I}_1 - \bar{I}_0|} \quad (3.4)$$

Para determinar a fração (inicial e final) das oscilações utilizamos a função

$$\tilde{F}_{ini,fin} = \frac{\cos(I_0)^{-1}}{2\pi} \quad (3.5)$$

Como a função  $\cos^{-1}$  é definida somente para arcos de 0 a  $\pi$ , (ou de  $-\pi$  a 0), o valor encontrado na equação (3.5) representa a fração de oscilação sem levar em conta arcos

menores que  $-\pi$ . Desta forma devemos utilizar o sinal da derivada para verificar se o início das oscilações está na região compreendida entre  $[-2\pi, -\pi]$  (região (i) do gráfico da Figura 24), ou está na região  $]-\pi, 0]$  (região (ii) do gráfico da Figura 24).



**Figura 24:** Gráfico ilustrando os procedimentos para determinação das frações de oscilação durante a análise de dados. A região (i) compreende valores no intervalo onde a derivada é negativa e a função arco-cosseno não é definida.

O resultado final do valor da fração de oscilação é calculado tomando-se em conta o sinal da derivada da equação (3.4):

$$F_{ini,fin} = \begin{cases} \tilde{F}_{ini,fin} & , \text{ se } \mathfrak{S} = 1 \\ 1 - \tilde{F}_{ini,fin} & , \text{ se } \mathfrak{S} = -1 \end{cases} \quad (3.6)$$

Assim o número total de oscilação pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$N^{(total)} = (N_{int} + F_{ini} + F_{fin}) \quad (3.7)$$

em que  $N_{int}$  é o número inteiro de oscilações determinado pelo sistema e as duas últimas parcelas entre parênteses representam as frações de oscilação inicial e final respectivamente. Como já foi dito, para cada amostra, o deslocamento é geralmente medido seis vezes sem a amostra e seis vezes com a amostra inserida no porta-amostras. A diferença das médias dessas medidas fornece o valor da espessura da amostra. As amostras são também medidas com um micrômetro digital e os valores obtidos nestas medidas são compatíveis com a espessura

determinada pelo interferômetro. Todavia a precisão fornecida pelo micrômetro é muito menor que a precisão do interferômetro, não nos permitindo realizar uma comparação mais apurada entre as duas medidas.

Durante a medida de referência, o deslocamento do carro é determinado por:

$$d_{ref} = \frac{N_{ref}^{(total)} \lambda_0}{2n_{ar}} \quad (3.8)$$

onde  $N_{ref}^{(total)}$  é o número de oscilações determinado pelo software durante o deslocamento utilizado como referência, ou seja, sem que a amostra esteja inserida no interferômetro (calculado pela equação (3.7)),  $\lambda_0$  é o comprimento de onda do laser no vácuo ( $\lambda_0 = 632,8nm$ ) e  $n_{ar}$  é o índice de refração do ar. De modo análogo o deslocamento do translador com a amostra inserida no aparato é determinado por:

$$d_{ams} = \frac{N_{ams}^{(total)} \lambda_0}{2n_{ar}} \quad (3.9)$$

sendo  $N_{ams}^{(total)}$  o número total de oscilações determinado durante o deslocamento com a amostra. A espessura inicial da amostra é então determinada pela expressão:

$$s_0 = d_{ref} - d_{ams} = \frac{\lambda_0}{2n_{ar}} \left( N_{ref}^{(total)} - N_{ams}^{(total)} \right) \quad (3.10)$$

### 3.1.5. Discussão dos erros envolvidos nas medidas

Como vemos na equação (3.10), um dos fatores que podem limitar a precisão das medidas de espessura realizadas com o interferômetro é a variação do índice de refração do ar. A avaliação deste erro é realizada considerando a dependência deste índice de refração com parâmetros que podem variar durante as medidas.

O índice de refração do ar é uma função bem conhecida de três grandezas principais [21]  $\{ n_{ar} = n_{ar}(T, p, p_{H_2O}) \}$ , temperatura, pressão atmosférica e pressão do vapor de água na atmosfera. Levando-se em conta que as medidas das espessuras das amostras são realizadas durante um período de aproximadamente seis meses, para garantir uma margem suficientemente grande para o erro, estimamos com relativo exagero que cada parâmetro poderia sofrer as seguintes variações:  $\delta T \approx 10K$  ,  $\delta p \approx 5Torr$  e  $\delta p_{H_2O} \approx 5Torr$  e calculamos a variação máxima de  $n_{ar}$  pela expressão:

$$\delta n_{ar} = \left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial T} \right| \delta T + \left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial p} \right| \delta p + \left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial p_{H_2O}} \right| \delta p_{H_2O} \approx 1,2 \times 10^{-5} \quad (3.11)$$

onde as derivadas parciais valem [21]:

$$\left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial T} \right| = 0,99 (MK)^{-1} ; \left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial p} \right| = 0,36 (MTorr)^{-1} ; \left| \frac{\partial n_{ar}}{\partial p_{H_2O}} \right| = 0,04 (MTorr)^{-1} \quad (3.12).$$

Com os dados das equações (3.11) e (3.12) e utilizando a equação (3.10), estimamos o erro presente no valor da espessura da amostra causado pela variação do índice de refração do ar com seguinte expressão:

$$|\delta s_0| = \left| \frac{\partial s_0}{\partial n_{ar}} \delta n_{ar} \right| = \left| -\frac{\lambda}{2n_{ar}^2} (N_{total}^{(ref)} - N_{total}^{(ams)}) \delta n_{ar} \right| \approx 2,14 nm \quad (3.13)$$

em que a diferença entre os números de oscilações que aparecem na expressão (3.13) tem valor aproximado de  $6 \times 10^2$ . Consideramos  $n_{ar} \approx 1,00027$  o valor médio do índice de refração do local onde o experimento é realizado.

O valor encontrado para o erro é muito menor que o erro final determinado nas medidas, provenientes de possíveis deformações mecânicas das partes do interferômetro e prováveis imperfeições na translação do carro. Desta forma, os erros causados pela variação do índice de refração do ar podem ser desprezados.

Outro possível fator que causaria um erro na determinação da espessura da amostra seria a incidência do feixe do laser no espelho do carro de maneira não paralela à direção de seu movimento. Para minimizar este erro, o feixe de laser é alinhado com a direção de movimento. Antes de iniciar o alinhamento, o porta-amostras é retirado do carro, possibilitando uma translação de  $\approx 10^2 mm$ . Para realizar este alinhamento, fixamos um anteparo que contém dois pequenos furos no translador. Inicialmente o feixe de laser atravessa um dos furos, a seguir incide nos dois espelhos do carro e posteriormente passa através do segundo furo do anteparo. Para alinhar os feixes o carro é encostado em uma das extremidades do trilho e os espelhos são ajustados de modo a se obter maior intensidade de luz no fotodetector. A seguir o translador é levado até a outra extremidade do trilho e um segundo espelho é então direcionado de maneira a se obter o mesmo resultado. Este processo é repetido várias vezes até que as intensidades se mantenham máximas nas duas extremidades do trilho sem a necessidade de ajustes nos espelhos. A imprecisão da localização do feixe no furo do anteparo é estimada ser menor que  $0,5 mm$ . Deste modo o ângulo  $\theta$  formado entre o

feixe e a direção de deslocamento é da ordem de  $\theta \sim 5 \times 10^{-3} \text{ rad}$ . A razão entre a distância real de translação e a distância medida pelo feixe é dada por:

$$\frac{d_{real}}{d_{medida}} = \cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2} \quad (3.14)$$

Como a espessura das amostras é da ordem de  $200 \mu\text{m}$ , o erro causado pela imprecisão na orientação do feixe é da ordem de  $\delta s_0 \approx 2,5 \text{ nm}$ . Como podemos perceber, a exemplo do erro causado pela variação do índice de refração do ar, este erro também é bem menor que o erro final do experimento. Mesmo a soma dos dois erros resultaria em um valor ordens de grandeza menor que o erro global do experimento. Desta forma o erro gerado pelo não paralelismo da luz com o movimento do carro também é desprezado.

### 3.1.6. Resultados

A seguir mostramos uma tabela com os valores das medidas realizadas para três amostras. As últimas linhas da tabela mostram a espessura da amostra e o desvio total da medida.

Medida #	Amostra 24		Amostra 06		Amostra 12	
	ref	ams	ref	ams	ref	ams
1	410,42	197,36	352,86	143,44	352,50	144,98
2	410,66	197,77	353,01	143,42	352,29	144,58
3	410,39	197,70	352,73	143,67	352,71	144,54
4	410,66	197,33	352,76	143,66	352,33	144,73
5	410,34	197,32	352,95	143,47	351,96	145,02
6	410,43	197,68	352,53	143,34	352,58	144,76
<i>Média:</i>	410,48	197,53	352,81	143,50	352,40	144,77
<i>Desvio padrão:</i>	0,06	0,09	0,07	0,06	0,11	0,08
<b>Espessura:</b>	<b>212,96</b>		<b>209,31</b>		<b>207,63</b>	
<b>Desvio padrão total:</b>	<b>0,14</b>		<b>0,13</b>		<b>0,19</b>	

Tabela 4: Resultado das medidas de espessura realizadas com o interferômetro para três amostras. Para cada amostra mostramos as seis medidas realizadas sem a amostra (ref) e depois com a amostra inserida no carro (ams). Os valores mostrados representam o deslocamento do carro dado em  $\mu\text{m}$ . A diferença entre as médias destas medidas fornece a espessura da amostra. Todos os valores da tabela são dados em  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. *Termômetro micro-controlado*

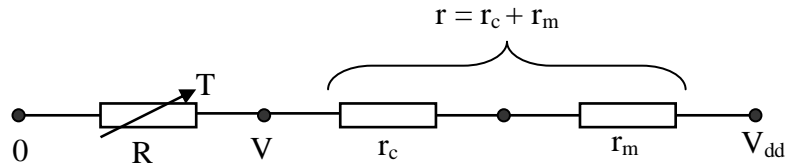
Como vimos na seção 2.4.4, a obtenção da temperatura da amostra de sílica em tempo real durante o experimento é de crucial importância na determinação precisa da taxa de ataque. Um problema crítico enfrentado para a realização das medidas desta temperatura é a comunicação entre o sensor e o conversor analógico digital que é ligado ao microcomputador para registrar os valores. Conforme mostrado na seção 2.3, durante o experimento, uma diferença de potencial que pode atingir 20kV é aplicada entre as faces da amostra de sílica. Como o sensor de temperatura deve estar em contato físico com a amostra, obviamente ele também é submetido a tal potencial. Surge então a necessidade de isolar eletricamente o sensor do restante do equipamento. No primeiro experimento, utilizamos um termopar ligado a um multímetro de alta precisão que se comunica via porta serial com o micro. Todavia o sistema não é eletricamente isolado da amostra; assim a temperatura somente é medida nos períodos em que a tensão é desligada. Desta forma nos momentos em que há campo elétrico aplicado não registramos o valor da temperatura. No momento da análise dos dados estes valores são obtidos fazendo-se uma extrapolação na curva da temperatura das regiões onde os valores são conhecidos. No entanto este método não se mostra eficiente e desta necessidade um outro equipamento é desenvolvido.

O novo termômetro é construído a partir de um termistor NTC (1,2mm de diâmetro e 3,4mm de comprimento) ligado a uma eletrônica composta de um dispositivo micro-controlado de 12 bits. O termistor funciona como um dos resistores de um divisor de tensão. Esta tensão é lida e digitalizada e então o sinal é enviado ao computador de aquisição de dados através de um sistema de isolamento óptico. A seguir descrevemos com detalhes todos os componentes deste termômetro.

Um divisor de tensão é composto por três resistores sendo um deles o próprio sensor e dois resistores comerciais. A temperatura é determinada a partir da leitura da tensão no nó entre o termistor e um dos resistores, que é feita por um conversor analógico-digital. A resistência de resistores comerciais sofre uma pequena alteração frente a variações de temperatura. Uma eventual mudança de temperatura dentro do laboratório provocaria uma variação de tensão no canal do conversor resultando na informação de valores imprecisos da temperatura. Para evitar tais erros, associamos ao termistor dois resistores confeccionados de materiais diferentes. O primeiro possui carbono como elemento resistivo, cuja resistência é uma função decrescente da temperatura. O outro, confeccionado em metal, tem resistência



que varia de forma crescente com a temperatura. Uma combinação adequada de dois destes resistores resultaria em um resistor cuja resistência teria uma pequena variação com a temperatura. Para encontrar o valor ideal destes resistores realizamos alguns estudos. Inicialmente determinamos o valor de um resistor que se colocado em série com o sensor resultaria em uma maior variação na tensão no ponto comum entre eles, desta forma teríamos uma maior resolução na leitura dos valores da temperatura.



**Figura 25:**Esquema do divisor de tensão montado para realizar a leitura da temperatura. A resistência do termistor  $R$  varia com a temperatura. Os resistores  $r_c$  e  $r_m$  são confeccionados em carbono e metal respectivamente. A tensão é lida por um conversor analógico-digital no ponto de potencial  $V$ .

A Figura 25 mostra o esquema do divisor de tensão construído no termômetro. Para efeito deste cálculo consideramos a série dos resistores  $r_c$  e  $r_m$  como um único resistor de resistência

$$r = r_c + r_m. \quad (3.15)$$

O potencial  $V$  lido pelo conversor analógico-digital pode ser relacionado com o valor dos resistores por:

$$V = \frac{RV_{dd}}{R + r} \quad (3.16)$$

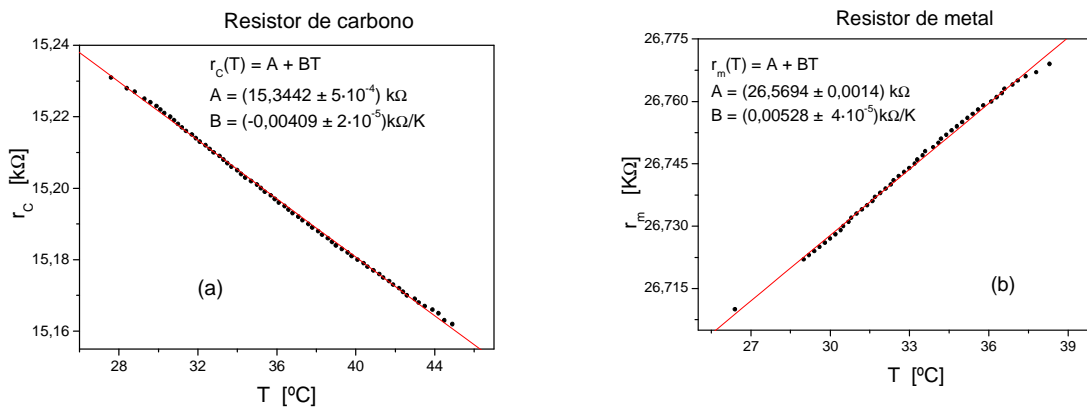
Para determinar o valor ideal de  $r$  realizamos um teste preliminar com o termistor e verificamos a variação na sua resistência que corresponderia com o intervalo de temperatura desejado. Neste caso estamos interessados em temperaturas que variam de zero a  $40^\circ\text{C}$ . Verificamos experimentalmente que no intervalo mencionado o termistor apresenta uma variação de  $R(0^\circ\text{C}) \approx 103,8\text{k}\Omega$  a  $R(40^\circ\text{C}) \approx 16,7\text{k}\Omega$ . Desta forma podemos relacionar a variação da tensão no ponto de potencial  $V$  da Figura 25 causada pela mudança de temperatura do resistor  $R$ :

$$\Delta V = \left( \frac{R(0^\circ\text{C})}{R(0^\circ\text{C}) + r} - \frac{R(40^\circ\text{C})}{R(40^\circ\text{C}) + r} \right) V_{dd} \quad (3.17)$$

E o valor de  $r$  que otimizaria a resolução da leitura ( $r_{adeq}$ ) fornecendo uma maior variação de tensão com a temperatura é então determinado por:

$$\frac{d(\Delta V)}{dr} = 0 \Rightarrow r_{adeq} = 41,63k\Omega \quad (3.18)$$

Na verdade, este valor deveria ser a resistência resultante de uma série dos dois resistores (carbono+metal) mostrados na Figura 25. Outro estudo é realizado com o objetivo de verificar quais seriam os valores das resistências de forma que quando os resistores fossem ligados em série, além de obedecer às condições (3.15) e (3.18), apresentariam uma maior estabilidade frente às variações de temperatura do ambiente. Para isso determinamos experimentalmente a variação das resistências com a temperatura para os dois tipos de resistores. Os gráficos da Figura 26 mostram as curvas utilizadas no cálculo dos valores de  $r_c$  e  $r_m$ .



**Figura 26: Variação da resistência com a temperatura. (a) resistor confeccionado em carbono. (b) resistor confeccionado em metal.**

Os valores das resistências são determinados pela condição  $\frac{d\tilde{r}_c}{dT} + \frac{d\tilde{r}_m}{dT} = 0$  onde

$$\frac{d\tilde{r}_c}{dT} = -4,09 \cdot 10^{-3} \times \frac{r_c}{15,2} K^{-1} \quad \text{e}$$

$$\frac{d\tilde{r}_m}{dT} = 5,28 \cdot 10^{-3} \times \frac{r_m}{26,745} K^{-1} \quad (3.19)$$

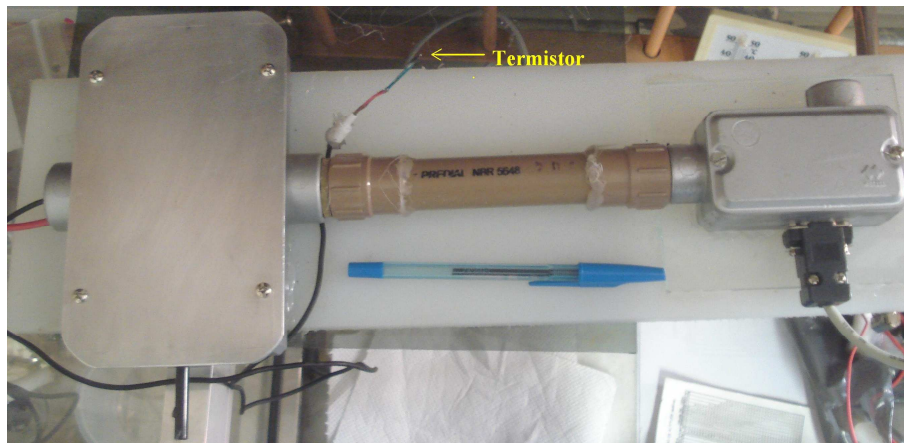
São as derivadas relativas da resistência com a temperatura. Nas equações (3.19) os valores de  $r_c$  e  $r_m$  são dados em  $k\Omega$  e os números que aparecem no denominador representam a resistência média utilizada na construção do gráfico da Figura 26. Utilizando a condição

acima e as equações (3.15) e (3.18), podemos escrever os valores das resistências de carbono e de metal respectivamente por:

$$r_c \approx 17k\Omega \quad \text{e} \quad r_m \approx 25k\Omega \quad (3.20)$$

Com o método de seleção dos resistores conseguimos uma relação entre a variação da temperatura na sala e a aparente variação do valor da temperatura da amostra na ordem de  $\frac{\delta T_{amostra}}{\Delta T_{sala}} \approx 3,8 \times 10^{-5}$ , onde  $\delta T_{amostra}$  é o erro causado no valor lido da temperatura da amostra devido à variação de temperatura da sala ( $\Delta T_{sala}$ ).

Os três resistores são associados em série e a associação é alimentada por uma fonte DC de 5V. A tensão medida no ponto comum entre o termistor e um dos resistores é injetada em um canal do conversor analógico-digital do dispositivo micro-controlado de 12 bits (PIC 18F4423). Este dispositivo é programado para realizar, a cada segundo, a leitura da tensão no referido canal e enviar o sinal para uma de suas saídas digital onde está conectado um LED. Para aumentar a precisão da medida, o dispositivo realiza quatro leituras consecutivas antes de enviar o valor. Como o micro-controlador tem resolução de 12Bits os valores enviados podem ter variação máxima de zero (se a tensão for nula no termistor) a  $4 \times 2^{12} = 16.384$  (quando a tensão lida tiver valor máximo, ou seja, for igual a  $V_{dd}$ ).



**Figura 27** Foto do termômetro micro-controlado com isolamento óptico. O módulo da esquerda é conectado ao sensor de temperatura. O chassi deste módulo está conectado a uma fonte de alta tensão e pode chegar a um potencial de 20kV. O módulo da esquerda encontra-se no potencial da terra e é conectado ao microcomputador. A comunicação entre os dois módulos é realizada opticamente através do tubo intermediário.

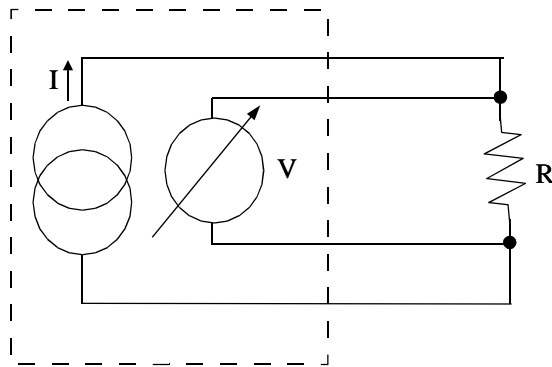
A partir do LED, a comunicação com o restante da eletrônica é realizada somente de forma óptica de maneira que todo o módulo descrito até aqui se mantenha eletricamente isolado do restante da eletrônica. Este módulo é acondicionado em uma caixa metálica e a alimentação da eletrônica é feita por uma bateria de 9V que também se encontra no interior da caixa. Para evitar efeitos de tensão induzida, a caixa metálica é mantida no mesmo potencial do sensor (potencial da fuligem), e o termistor é ligado à eletrônica por meio de um cabo coaxial. A malha do cabo coaxial também é mantida no potencial da fuligem.

A comunicação entre o módulo descrito até aqui e o restante da eletrônica é realizada a partir da focalização da luz do led mencionado acima por uma lente biconvexa na região sensível de um foto-transistor. O sinal óptico é então novamente convertido em sinal elétrico em um segundo módulo da eletrônica. Através de um discriminador, o padrão de comunicação é transformado de sinal óptico para o padrão da porta RS-232 e este módulo é diretamente conectado na porta serial do microcomputador.

Visando garantir a isolação elétrica, os dois módulos da eletrônica são separados por um tubo de plástico com 16cm de comprimento. A luz do led é direcionada para dentro do tubo e a lente colocada no seu interior. Na outra extremidade, o foto-transistor recebe o sinal óptico. O segundo módulo da eletrônica também é colocado no interior de uma caixa metálica munida de aterramento. O esquema eletrônico do termômetro é mostrado no Apêndice III. A foto da Figura 27 mostra a montagem do termômetro.

### **3.2.1. Calibração do termômetro**

A calibração do aparato é realizada com o auxílio de um resistor de platina RTD (*resistance temperature detector*) marca Honeywell modelo F3141 que tem variação com a temperatura dada pela referência [22]. A calibração do sensor de platina é realizada na referência [21]. O resistor é conectado a um multímetro de alta precisão da marca Hewlett Packard modelo Agilent 3401A que utiliza sistema de quatro fios para medir resistências, suprimindo assim o efeito das resistências do fio utilizado nas ligações entre sensor e o próprio multímetro Figura 28.



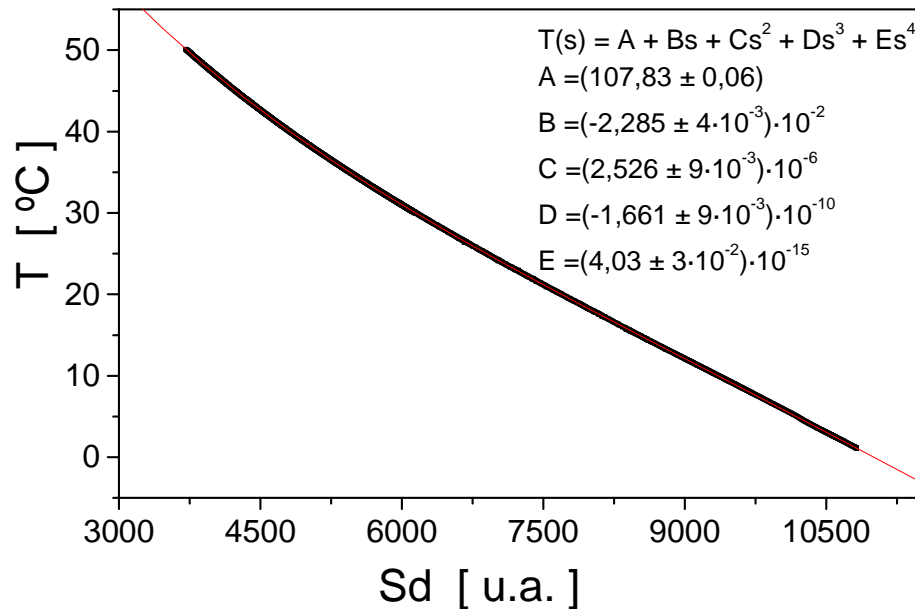
**Figura 28:** Método de medida da resistência utilizando sistema de quatro fios. Uma fonte de corrente aplica uma corrente bem conhecida nos terminais do resistor. A tensão é medida, também nos terminais do resistor, utilizando-se outro par de fios. Desta forma a resistência dos fios que conduzem a corrente não interfere no cálculo da resistência do resistor  $R$ .

Este aparato mede temperaturas com um erro de  $\delta T_{erro} \approx 10^{-2} K$ . Os dois sensores, platina e termistor, são instalados em dois furos localizados em um bloco de alumínio. Este bloco é coberto com uma camada de material isolante térmico e apoiado em um tripé de metal. O conjunto é colocado no interior de um recipiente plástico e posteriormente inserido em uma mistura de 15 kg de água a aproximadamente  $20^{\circ}C$  e 15 kg de gelo a uma temperatura aproximada de  $-5^{\circ}C$ , dentro de uma caixa de isopor. A água da caixa não penetra no recipiente plástico que tem volume interno bem maior que o volume do conjunto bloco de alumínio + tripé, permitindo a existência de um volume de ar entre o bloco e a parede do recipiente. Um resistor elétrico construído com fio de cobre é anteriormente fixado no fundo da caixa de isopor de forma a possibilitar que o interior da caixa atinja a temperatura desejada.

O formato deste resistor coincide com o formato interno do fundo da caixa de isopor, desta forma os gradientes de temperatura são minimizados. Todo este aparato é construído com a finalidade de proporcionar um ambiente com grande capacidade térmica e baixo coeficiente efetivo de troca de calor para que a variação da temperatura ocorra gradativamente, proporcionando um razoável equilíbrio térmico entre os sensores. No início da calibração a caixa de isopor é tampada e um computador realiza a aquisição simultânea dos dados do multímetro (platina) e da eletrônica descrita acima (termistor). Os dados iniciais são desprezados e somente 8 horas após o fechamento da caixa, quando a temperatura atinge seu mínimo, os valores da temperatura são considerados confiáveis. Deste momento em diante, a temperatura no interior da caixa começa a alterar gradualmente, com um coeficiente médio

$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 11,50 \text{ K/Dia}$ . No terceiro dia da calibração, a temperatura no interior da caixa tem valor

aproximado de  $15,54^\circ \text{C}$  e o coeficiente instantâneo é da ordem de  $\frac{dT}{dt} = 5,03 \text{ K/Dia}$ .



**Figura 29: Resultado da calibração do termômetro micro-controlado com isolamento óptica. O eixo horizontal se refere aos valores digitalizados da tensão lida em uma das extremidades do termistor. Para aumentar a precisão da leitura o micro-controlador é programado para realizar quatro leituras para cada valor de temperatura.**

Neste momento o resistor de aquecimento é ligado. A potência a ser aplicada ao aquecedor é estimada de modo a impor pequenos valores na taxa de variação da temperatura com o tempo. A partir dos dados obtidos no momento da aquisição, a potência é avaliada da seguinte maneira: inicialmente calculamos a corrente de calor existente entre o sistema e o ambiente:

$$I_q^{(0)} = c_{H_2O} \times m \times \dot{T}^{(0)} = 16,68W \quad (3.21)$$

sendo  $c_{H_2O} = 4181 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  o calor específico da água,  $m = 30 \text{ kg}$  a massa do conjunto água+gelo que havia sido inserido na caixa e  $\dot{T}^{(0)} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ K s}^{-1}$  a taxa de variação da temperatura medida no instante em que a diferença de temperatura entre o interior do sistema e o ambiente era de:

$$\begin{aligned}\Delta T^{(0)} &= T_{sala}^{(0)} - T_{caixa}^{(0)} = 25,3^\circ C - 15,54^\circ C \\ &= 9,76K\end{aligned}\quad (3.22)$$

A seguir estimamos a resistência térmica total do sistema:

$$R_{total} = \frac{\Delta T^{(0)}}{I_q^{(0)}} \approx 0,6 K W^{-1} \quad (3.23)$$

Assim a corrente de calor pode ser escrita como função da diferença de temperatura por

$$I_q = 1,7 W K^{-1} \times \Delta T \quad (3.24)$$

Como desejamos uma taxa de variação da temperatura da ordem de  $\dot{T} = 2 \times 10^{-4} K s^{-1}$  devemos ter uma corrente de calor devida a esta taxa dada por:

$$I_q^{(d)} = c_{H_2O} \times m \times \dot{T} = 25W \quad (3.25)$$

E a potência total a ser aplicada ao resistor é dada pela soma das duas correntes de calor (3.24) e (3.25):

$$P(\Delta T) = (25,1 + 1,7 K^{-1} \times \Delta T) W \quad (3.26)$$

A diferença de temperatura entre o interior da caixa e a sala é frequentemente medida e a tensão aplicada ao resistor é manualmente ajustada em uma fonte variável por:

$$U(\Delta T) = \sqrt{6\Omega \times (25,1 + 1,7 K^{-1} \times \Delta T) W} \quad (3.27)$$

Sendo  $6\Omega$  o valor da resistência do resistor inserido na caixa térmica.

À medida que a taxa de variação  $\dot{T}$  diminui a potência de aquecimento é cuidadosamente aumentada de modo a não permitir variações bruscas na temperatura. No quarto dia de calibração a temperatura atinge o valor de  $49,82^\circ C$ . Neste momento o aquecimento é desligado e aguardamos mais três dias. Durante este período a temperatura atinge seu valor máximo de  $50,85^\circ C$  e decai até  $29,97^\circ C$ . O gráfico da Figura 29 mostra os valores da temperatura fornecidos pelo termômetro de platina como função dos valores digitalizados da tensão no termistor. Com esta calibração criteriosa conseguimos valores da temperatura com erros característicos de  $\approx 0,03K$ , que é o limite da precisão nominal fornecida pelo sensor.

No intervalo de temperatura de  $29,97^\circ C$  até  $50,85^\circ C$  o gráfico mostra pontos referentes ao período onde há aumento da temperatura juntamente com a fase em que a temperatura se encontra em declínio. Podemos constatar visualmente que não existe diferença

dos valores para inversão de sentido da variação da temperatura. Isso mostra que a lentidão na qual ocorre sua variação é suficiente para que possíveis diferenças entre as constantes de tempo dos dois sensores não interfiram em nos valores registrados por eles.

### **3.3. Medida da condutividade do HF**

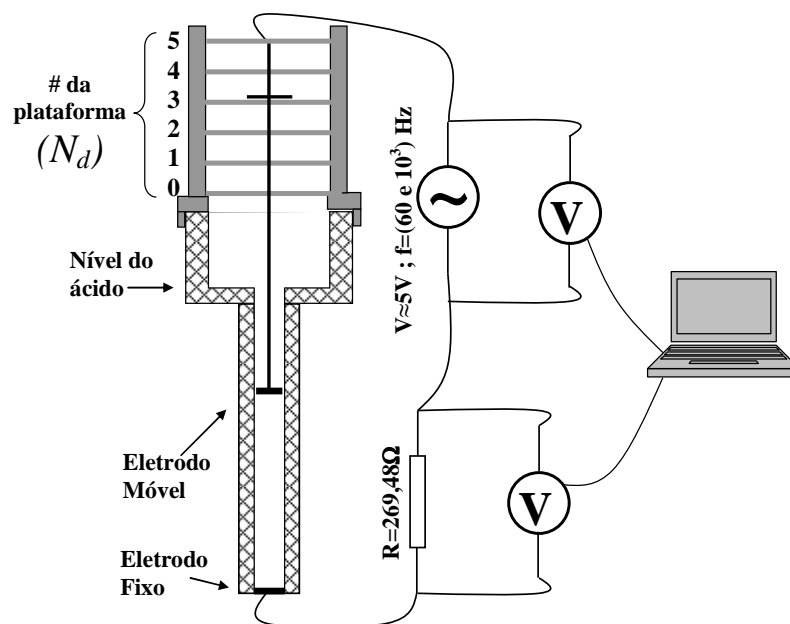
Como veremos na seção 4.4, o modelo teórico desenvolvido na referência [5] e ajustado neste trabalho, depende da profundidade de penetração do campo elétrico aplicado no ácido fluorídrico. Esta profundidade é limitada pela blindagem proporcionada pelo líquido, que por sua vez está sujeita ao número de íons contidos no ácido. Como é descrito naquela seção, o processo utilizado para se calcular o número de íons presentes na solução depende da determinação da condutividade elétrica do HF. Neste trabalho utilizamos concentrações relativamente altas do ácido. Para tais concentrações não há informações sobre a condutividade elétrica na literatura. Desta maneira construímos uma célula para realizar a medida desta grandeza. O instrumento é confeccionado a partir de um tubo de Teflon e dois eletrodos de platina em forma de disco. Uma das extremidades do tubo é vedada por um dos eletrodos. O outro eletrodo é soldado em um cabo metálico rígido que é protegido do ácido por uma cobertura plástica (Figura 30). Este cabo metálico permite que o segundo eletrodo se mova ao longo do interior da célula. Acima do tubo de Teflon existe uma sequência de seis plataformas posicionadas de maneira bem determinadas. O cabo metálico que conduz o eletrodo pode se apoiar nas plataformas fazendo com que cada estágio corresponda a uma distância conhecida entre os eletrodos.

Para realizar a medida da condutividade, a cavidade cilíndrica da célula deve ser completada com solução de HF previamente diluída à concentração desejada. Um cuidado especial é tomado no momento de preencher a célula com ácido. Para evitar que bolhas de ar permaneçam no interior da célula construímos uma seringa especial dotada de um tubo comprido com pequeno diâmetro externo. Após abastecer a seringa com o ácido, o tubo é introduzido até o fundo da célula e o líquido é lentamente liberado até que a solução atinja o nível desejado. Um reservatório de Teflon com volume interno maior que o da célula de condutividade é adaptado entre o tubo comprido e a seringa. Desta forma, quando o ácido é sugado, ele permanece depositado neste recipiente evitando-se o contato da solução com a seringa. Esta precaução é tomada para evitar o ressecamento da borracha da seringa pelo longo tempo de contato com o ácido.



O volume inicial da solução de HF (40%) é determinado de modo preciso com o auxílio de uma seringa. Este volume é depositado em um Becker de Polipropileno Autoclavável. A primeira medida de condutividade é realizada com a solução nesta concentração.

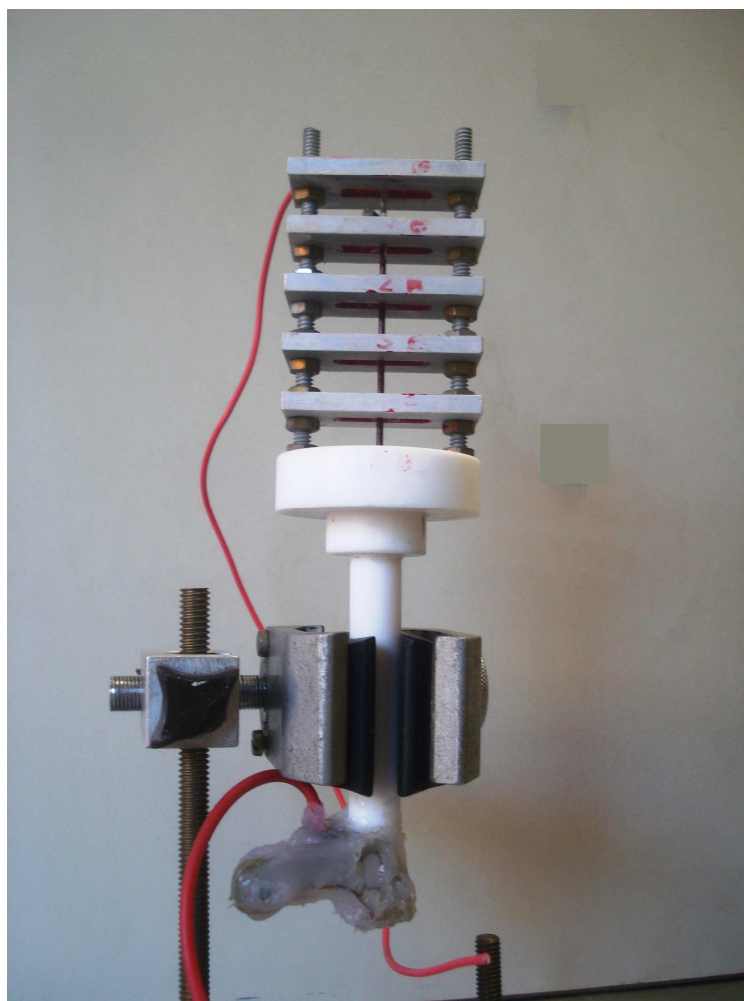
Após a medida da condutividade, a solução é sugada da célula com o auxílio da seringa especial mencionada acima, e novamente injetada no becker. Antes da próxima medida de condutividade, uma quantidade de água destilada é acrescentada ao volume de ácido para que a concentração seja modificada. Este acréscimo de água é realizado com o auxílio de uma seringa comum para que a concentração fique bem determinada. Antes de realizar a próxima, medida a célula é enxaguada com a nova concentração para evitar que resíduos da antiga concentração alterem a solução atual. O volume utilizado para o enxágue é então retornado para o becker. Assim a mesma solução inicial, acrescentada de água antes de cada medida, é sempre utilizada para as medidas de condutividade.



**Figura 30:** Representação da célula de condutividade. As medidas são realizadas para várias distâncias entre os eletrodos evitando-se assim os efeitos de resistência de contato entre eletrodo-ácido. A distância entre os eletrodos está associada com as plataformas de acordo com a expressão (3.29).

Como sabemos, a condutividade de um eletrolítico varia com a temperatura [23] - [24]. Para minimizar as variações de temperatura no laboratório, um sistema de controle de temperatura é construído utilizando-se o termômetro descrito na seção 3.2. O sensor é

colocado na capela onde a medida de condutividade é realizada e informa a temperatura para um computador. A temperatura na qual se deseja que a sala permaneça é informada a um software, que lê a temperatura da capela e compara com a temperatura informada. Através de um sistema de acionamento por relê, o micro ativa ou desativa o condicionador de ar da sala possibilitando uma estabilização da temperatura.



**Figura 31 – Foto da célula de condutividade.**

O aparato nos permite atingir temperaturas somente abaixo da temperatura ambiente; todavia, em virtude das altas temperaturas nos dias das medidas, conseguimos realizar as aquisições dos dados com os valores desejados. Utilizando este dispositivo, conseguimos controlar a temperatura da sala com um erro típico de  $\delta T_{erro} \approx 0,2K$ .

O esquema elétrico do medidor de condutividade mostrado na Figura 30 utiliza uma fonte de corrente alternada que opera em frequências de  $60Hz$  ou  $1KHz$ . A corrente alternada é utilizada para evitar a formação eletrolítica de camadas isolantes nos eletrodos. A fonte é

ligada em série a um resistor de resistência  $R_{ref}$  previamente determinada e aos eletrodos que entrarão em contato com o ácido. Dois multímetros de alta precisão medem a tensão na fonte ( $\Delta\phi_{fonte}$ ) e no resistor de referência ( $\Delta\phi_{ref}$ ) e os valores são enviados a um microcomputador. O computador faz uma aquisição de dez valores para as duas tensões e o processo acima é realizado para as seis plataformas. O valor das resistências referentes à  $i$ -ésima plataforma é determinado por:

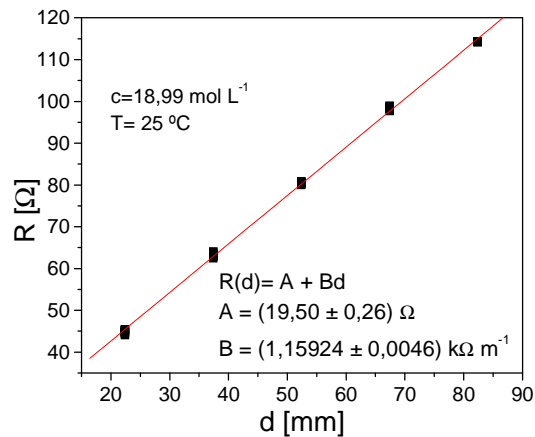
$$R_{acido}^{(i)} = R_{ref} \left( \frac{\Delta\phi_{fonte}^{(i)}}{\Delta\phi_{ref}^{(i)}} - 1 \right) \quad (3.28)$$

A cada uma das plataformas está relacionada uma distância entre os eletrodos dada por:

$$d = (22,4 + 15N_d) \times 10^{-3} m \quad (3.29)$$

em que  $N_d$  é o número da plataforma mostrado na Figura 30.

Desta forma encontramos uma correlação entre a resistência do ácido e distância entre os eletrodos. O gráfico abaixo mostra a relação encontrada para uma determinada concentração de HF.



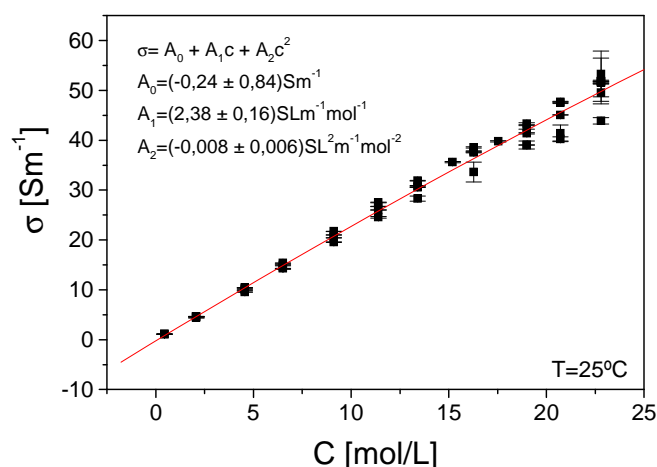
**Figura 32:** Resistência da solução de HF em função da distância  $d$  entre os eletrodos medida pela célula de condutividade. Os valores de  $d$  estão associados às plataformas da célula de condutividade pela equação (3.29). Cada aglomerado de pontos é constituído de dez valores capturados durante a medida.

Com este processo a condutividade do ácido pode ser determinada pela expressão:

$$\sigma = \left[ A \frac{\partial R}{\partial d} \right]^{-1} \quad (3.30)$$

sendo  $A$  a área de secção reta da cavidade cilíndrica da célula  $[A = (19,9 \pm 1,6) \text{mm}^2]$ . Este método se mostra mais preciso, pois a condutividade de uma certa concentração é determinada com base no coeficiente angular de um ajuste linear realizado sobre vários pontos (Figura 32). Além disso este método elimina os efeitos de resistência elétrica da interface platina-ácido, pois a expressão (3.30) não depende diretamente da resistência do ácido, mas da sua taxa de variação com a distância entre os eletrodos.

Realizando todo o procedimento para várias concentrações, determinamos a correlação entre concentração e condutividade. O gráfico da Figura 33 ilustra esta função.



**Figura 33: Dependência da condutividade com a concentração para soluções de HF.**

Antes de realizar as medidas com ácido fluorídrico, a célula de condutividade é verificada com realização da medida da condutividade de uma solução padrão de cloreto de potássio à concentração de  $0,001 \text{molL}^{-1}$  fabricada pela WTW [25]. Os valores da condutividade desta solução são bem conhecidos e valem  $1,278 \times 10^{-4} \text{Sm}^{-1}$  e  $1,413 \times 10^{-4} \text{Sm}^{-1}$  para as temperaturas  $20^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$  respectivamente. No teste da célula percebemos que a discrepância apresentada na medida é da ordem de 3%. Parte desta discrepância está associada à imprecisão das medidas das dimensões da célula. Outra parcela seria devido a possíveis impurezas depositadas em seu interior. Todavia para minimizar a ocorrência destas impurezas a célula foi exaustivamente lavada com água destilada antes da medida. Até mesmo resíduos da água destilada que eventualmente permanecessem no interior da célula poderiam causar um erro na medida. O gráfico da Figura 34 mostra os valores da resistência da solução de KCl em função da distância entre os eletrodos.

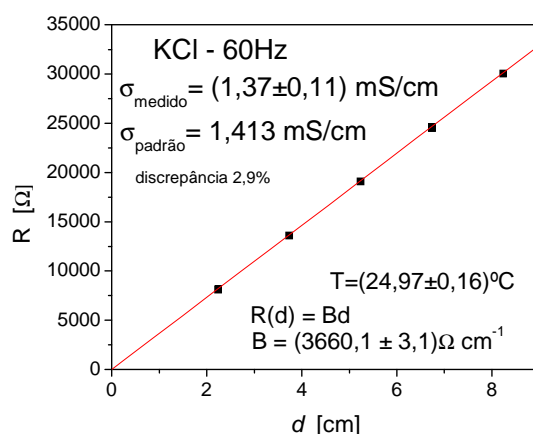


Figura 34: Resistência da solução de Cloreto de potássio a  $0,001 \text{ molL}^{-1}$  em função da distância entre os eletrodos medida pela célula de condutividade.

### 3.4. Polarização eletrotérmica

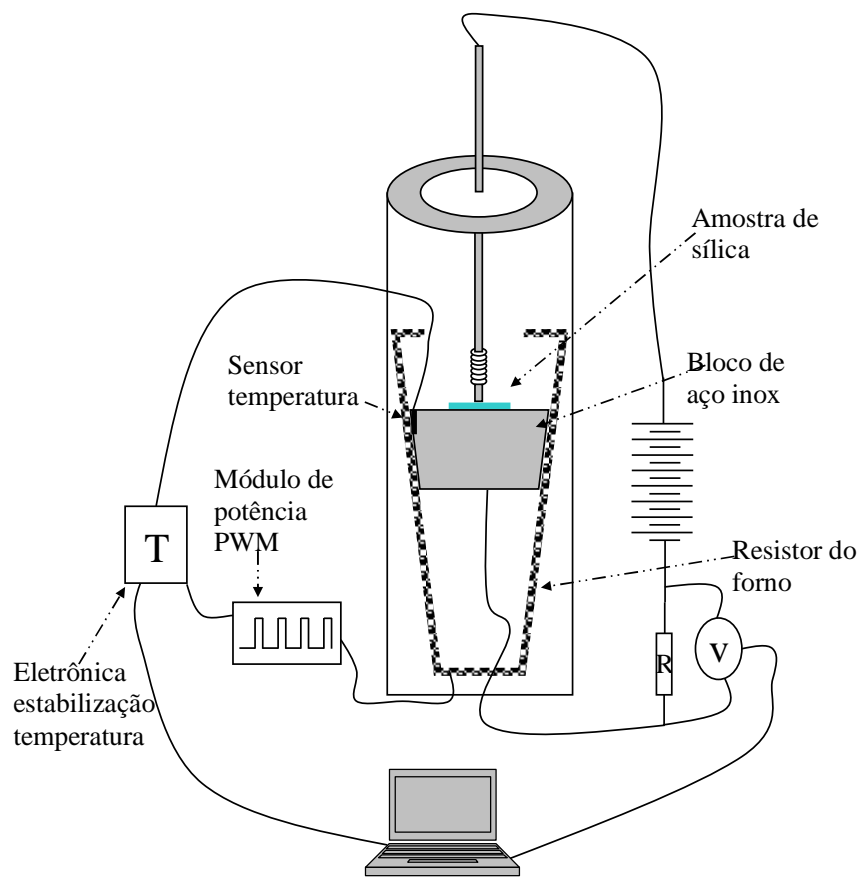
A polarização eletrotérmica é o processo de gravação de campos elétricos no interior de amostras de sílica [6] - [7]. Os procedimentos para a realização da polarização são descritos a seguir.



Figura 35: Migração de íons positivos da amostra de sílica após aplicação de alta tensão a alta temperatura. Formação da região de depleção acima da camada de cargas positivas.

Utilizamos uma amostra de sílica de 25mm de diâmetro e 2mm de espessura. Nesta amostra já é previamente evaporado um filme de alumínio de 10mm de diâmetro no centro de uma das faces da amostra. A evaporação é realizada no laboratório da PUC – Rio de Janeiro. Como veremos a seguir, este filme é utilizado como um dos eletrodos. Posteriormente a amostra é colocada sobre um plano metálico que se encontra dentro de um forno de modo que o filme de alumínio se mantenha voltado para cima. Os cabos de uma fonte de alta tensão são conectados ao plano metálico que se encontra abaixo da amostra e ao filme de alumínio. Com

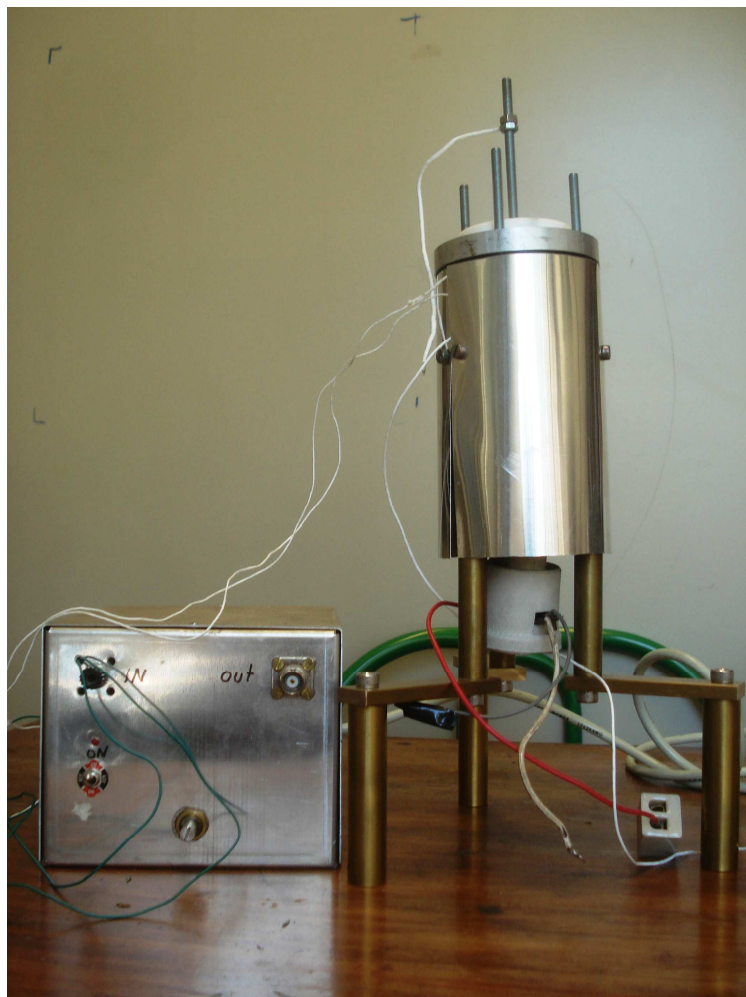
a fonte ainda desligada, o forno é acionado fazendo com que a temperatura se estabilize em aproximadamente 280°C. Após a estabilização da temperatura a fonte de alta tensão é ligada gerando uma diferença de potencial na ordem de 3,5kV entre os eletrodos. A corrente da fonte é monitorada e após o acionamento da fonte percebemos uma corrente na ordem de alguns nano ampères. O valor da corrente aumenta até um determinado ponto em seguida sofre um decaimento até atingir valores muito próximos a zero. Neste momento o forno é desligado, e a fonte de alta tensão permanece ligada até que a temperatura atinja valores bem próximos à temperatura ambiente.



**Figura 36** Montagem do forno para polarização eletrotérmica. A amostra sobre o bloco de aço inox é submetida a uma tensão de 3,5kV a temperatura de 280°C. A voltagem medida no resistor R é enviada ao microcomputador de aquisição de dados para que a corrente de polarização seja determinada. O sensor de temperatura, juntamente com a eletrônica de estabilização (Figura 63) e o módulo de potência (Figura 64) permitem estabilizar a temperatura do forno.

A temperatura elevada aumenta a mobilidade de alguns íons presentes no vidro e a diferença de potencial faz com que haja uma migração desses íons, gerando uma região livre de cargas positivas. Esta região é chamada zona de depleção.

Até o presente momento não se conhece com precisão os valores dos campos gravados. Um dos objetivos deste trabalho é realizar a caracterização destes campos elétricos a partir do ataque da amostra por HF.



**Figura 37 - Foto do forno construído para polarização eletrotérmica de amostras de sílica. Abaixo, eletrônica desenvolvida para controle de temperatura.**

A fim de conseguirmos estas informações, construímos um aparato que permite realizar a polarização eletrotérmica. O equipamento consiste de um forno (Figura 37) que possui como fonte térmica um resistor de  $20,4\Omega$  com potência nominal de  $720W$ . O resistor de formato cônico é revestido por uma capa de alumínio para minimizar trocas de calor por radiação com o meio externo. Inserimos ainda todo o aparato dentro de uma campânula de vidro para diminuir as trocas de calor por convecção. No interior do cone está adaptada uma base metálica onde colocamos a amostra de sílica. Esta base também funciona como o catodo utilizado para a aplicação da alta tensão. A tampa do forno é constituída de um disco cuja

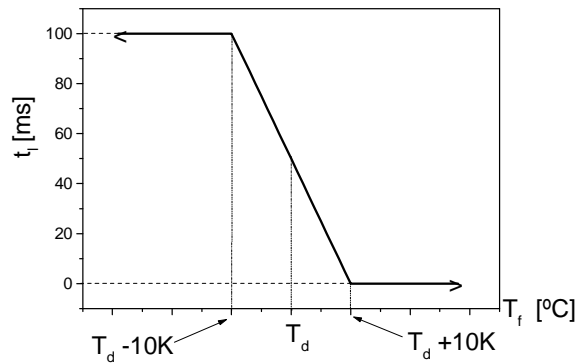
parte periférica é de alumínio e o centro é confeccionado em Teflon. Uma haste metálica presa ao centro da tampa desce até tocar no filme de alumínio evaporado na amostra (anodo). Esta haste tem a função de levar o potencial elétrico até o eletrodo evaporado (Figura 36).

Para manter a temperatura do forno estável, desenvolvemos uma eletrônica que funciona em regime de PWM (*Pulse-Width Modulation*) com frequência 10Hz. O esquema eletrônico é mostrado na Figura 63, e o software implantado no micro-processador está descrito no Apêndice III. Antes da construção da eletrônica realizamos um experimento para determinar qual seria a potência necessária para manter o forno a uma temperatura 15% acima daquela utilizada na polarização. Esta seria a potência máxima utilizada na polarização eletrotérmica. Experimentalmente detectamos que para atingir a temperatura de 320°C seria necessária uma potência de aproximadamente 125W. Considerando as variações externas de temperatura, e as temperaturas utilizadas na polarização, este valor forneceria uma boa margem de segurança. A eletrônica é construída a partir de um dispositivo micro-controlado (PIC18F4520) de 10bits. Um termistor NTC, de valor nominal  $10k\Omega$  a  $25^\circ C$ , é ligado a um divisor de tensão semelhante ao descrito na seção 3.2. A conexão entre os bornes do termistor e os fios é feita com solda e isolada com fita Teflon. Esta fita é enrolada sob pressão na junção evitando que, em caso de derretimento da solda, o contato elétrico seja mantido. A leitura da temperatura no interior do forno é realizada por este sensor e enviada para o micro-processador. O circuito é dotado de um potenciômetro que permite ajustar a temperatura de estabilização do forno. A temperatura lida pelo termistor ( $T_f$ ) é então comparada com a temperatura ajustada pelo potenciômetro ( $T_d$ ). A partir destes dois valores, o software implantado no micro-processador determina a largura do pulso ( $t_1$ ) utilizando a seguinte equação:

$$t_1(T_f) = \begin{cases} 100ms, & \text{se } T_f < T_d - 10K \\ 5ms \left[ (10 + T_d K^{-1}) - T_f K^{-1} \right], & \text{se } (T_d - 10) \leq T_f \leq (T_d + 10) \\ 0, & \text{se } T_f > T_d + 10 \end{cases} \quad (3.31)$$

onde  $t_1$  é a largura do pulso em milisegundos. O gráfico da função é mostrado na Figura 38.





**Figura 38:** Largura do pulso do sinal PWM em função da temperatura do forno. A temperatura desejada para o forno ( $T_d$ ) é manualmente ajustada em um potenciômetro.

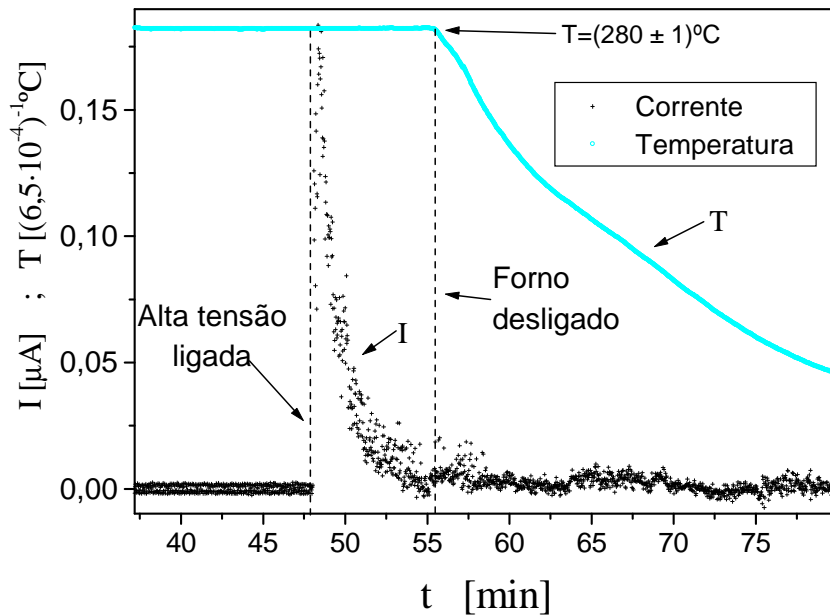
O termômetro é calibrado utilizando-se um forno convencional com um sensor de termopar. O erro efetivo no valor da temperatura é da ordem de  $0,5K$ . O erro total da temperatura inclui ainda outra parcela referente à variação da temperatura durante a polarização. Esta variação acontece devido a uma defasagem entre o tempo de resposta do sistema à alteração na potência aplicada ao resistor do forno e a percepção do sensor de temperatura. Este erro também é estimado em  $0,5K$ . Desta maneira o erro típico da temperatura é de aproximadamente  $\delta T_{erro} \approx 1K$ .

Antes de iniciar a montagem do experimento tomamos o valor da resistência de um resistor comercial (resistor  $R$  da Figura 36) utilizando um multímetro de precisão. Ajustamos a fonte para a tensão de  $3,5kV$  utilizando o divisor de tensão mencionado na seção 2.2. Posteriormente o resistor é ligado em série com a fonte de alta tensão de forma que toda a corrente de polarização escoe por este resistor.

O polo positivo da fonte está conectado ao eletrodo de alumínio evaporado na amostra. O polo negativo está ligado ao resistor  $R$  que se conecta ao bloco de aço inox. Construímos um transformador de isolamento galvanômica (1:1) para que a fonte de alta tensão seja mantida totalmente isolada do restante do circuito, evitando que correntes oriundas do sistema elétrico atravessem o resistor utilizado na medição da corrente de polarização.

No início da polarização, a amostra é inserida sobre o bloco de aço inox com o eletrodo de alumínio voltado para cima. A tampa do forno é cuidadosamente colocada de modo que a haste central toque levemente o eletrodo de alumínio. A potência de aquecimento do forno é aplicada. Após aproximadamente 15 minutos a temperatura do forno atinge o valor desejado ( $280^\circ$ ). Antes de iniciar a aplicação da voltagem sobre a amostra aguardamos um

intervalo de tempo de aproximadamente meia hora para certificarmos que o interior da amostra se encontra em equilíbrio térmico com o forno. Verificamos também que não existe corrente elétrica significativa atravessando o resistor  $R$ . A seguir a fonte de alta tensão é ligada e observamos então o surgimento de uma corrente de polarização devido à migração dos íons da amostra. Durante aproximadamente oito minutos ocorre um decaimento exponencial da corrente de polarização conforme mostra o gráfico da Figura 39.



**Figura 39:** Comportamento da temperatura e da corrente de polarização no experimento de polarização eletotérmica. A curva de cor clara mostra a temperatura após atingir o valor desejado para a polarização. A curva de cor escura mostra o comportamento exponencial da corrente de polarização após a aplicação da alta tensão.

Verificamos que após este intervalo de tempo, a corrente assume valor praticamente nulo, indicando que não existe mais escoamento de cargas. Neste instante, desligamos a potência responsável pelo aquecimento do forno, mantendo a alta tensão ligada sobre a amostra, até que a temperatura do forno se equilibre com a temperatura do laboratório. Este procedimento é realizado para certificarmos que não haverá movimentação dos íons devido à alta temperatura da amostra. No momento em que o forno atinge uma temperatura próxima à da sala, desligamos a fonte de alta tensão. A amostra é retirada do forno e imersa em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), para remover o eletrodo de alumínio. Conforme veremos na seção 5.4 esta amostra é posteriormente submetida ao ataque químico. Através deste ataque, podemos determinar a profundidade da camada de depleção. Utilizando

os resultados obtidos neste trabalho, conseguimos determinar também o valor do campo elétrico que foi gravado na amostra após a polarização.

### 3.5. *Varição da taxa de ataque com a concentração*

Durante os experimentos de ataque químico descritos na seção 2.2.1, três concentrações de ácido diferentes são utilizadas. Para cada concentração, realizamos várias medidas sem que o campo elétrico esteja sendo aplicado. Os resultados são empregados para determinar a variação da velocidade de ataque com a concentração de HF. O conhecimento desta dependência é decisivo para a explicação do modelo teórico, pois todo o modelo é baseado na hipótese que o primeiro passo da reação  $HF - SiO_2$  é realizado por duas moléculas de HF.

Todavia o número de pontos conhecidos até aqui não expressam satisfatoriamente a maneira na qual esta relação acontece. Na literatura não são encontrados trabalhos que descrevem a dependência para as concentrações utilizadas neste estudo. Desta forma realizamos um experimento adicional para aumentar a densidade de pontos na curva que descreve a dependência da velocidade de ataque com a concentração.

#### 3.5.1. **Preparação da amostra**

Na análise de dados descrita na seção 2.4.2, a forma das franjas de interferência geradas pela reflexão nas duas faces da amostra tem grande importância para a qualidade dos resultados finais. Para que haja um número suficiente de franjas é necessário que as faces da amostra apresentem um pequeno ângulo. As amostras adquiridas para estes experimentos não apresentam esta característica.



**Figura 40** Comparação dos padrões de interferência gerados pelas reflexões nas duas faces da amostra. (i) antes e (ii) depois do ataque seletivo.

Neste experimento utilizamos uma amostra de sílica de 2mm de espessura e 25mm de diâmetro. Após uma simples verificação do padrão de interferência gerado por estas amostras constatamos que suas faces se apresentam com um grau muito alto de paralelismo, assim as franjas não aparecem. Para dar uma forma desejada à amostra, construímos um aparato que consiste de um cilindro de metal possuindo 8mm de diâmetro preso por dois rolamentos nas suas extremidades. Uma das extremidades do cilindro ultrapassa o rolamento que é conectado ao eixo dos minutos de um relógio que apresenta movimento contínuo. Dois fios finos são enrolados no cilindro de metal e as outras extremidades do fio são presas em um disco de Teflon. Este disco de Teflon possui uma cavidade na qual a amostra se encaixa perfeitamente. A amostra de sílica é colada com borracha de silicone neste disco de maneira que somente uma das faces da amostra fique exposta. À medida que o relógio faz o cilindro de metal girar os fios são desenrolados e o conjunto amostra + disco realiza um movimento de descida suave e de maneira muito uniforme. A foto da Figura 41 mostra o dispositivo desenvolvido.



**Figura 41:** Foto do aparato construído para realizar ataque ( $\text{HF-SiO}_2$ ) seletivo nas amostras e gerar um pequeno ângulo entre suas faces

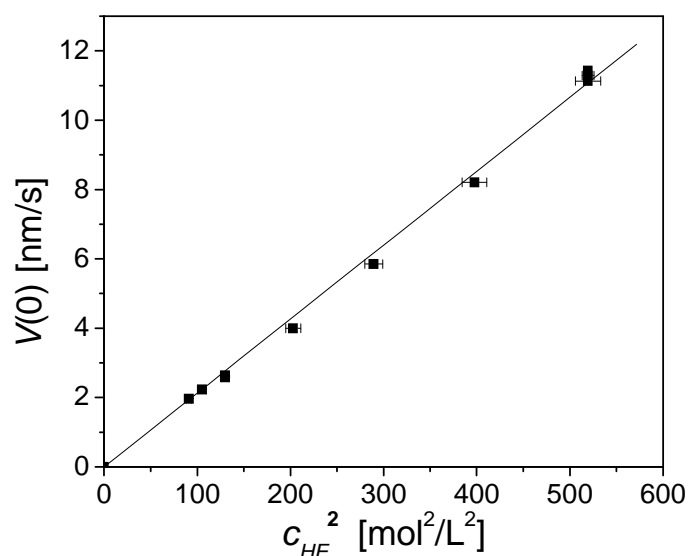
Para moldar a amostra inserimos um becker contendo ácido fluorídrico embaixo do aparato e deixamos que a amostra mergulhe no ácido, levada pelo movimento do cilindro. Com isso as regiões inferiores da amostras permaneceriam mais tempo mergulhadas no ácido que as regiões superiores, sofrendo um maior ataque. Este processo resulta no surgimento de um pequeno ângulo entre as faces da amostra. A Figura 40 faz um comparativo nos padrões de interferência gerados pela amostra (a) antes e (b) depois da realização do ataque. A concentração utilizada no experimento é calculada com base nos resultados da velocidade de ataque mostrados na

Tabela 7.

### 3.5.2. Taxa de ataque e concentração

Na seção 2.4.4 vimos que a taxa de ataque sofre influência da temperatura. Como alguns pontos da curva já foram coletados, optamos por fazer este experimento sob a mesma temperatura de um dos pontos já conhecidos. Elegemos a temperatura do experimento realizado no dia 20/10/2008 que tem valor de  $21,4^{\circ}C$ . Os demais pontos conhecidos são corrigidos para esta temperatura utilizando uma média do fator de correção utilizada na seção 2.4.4. A temperatura da sala é estabilizada com um aparato semelhante ao utilizado na seção 3.3. Todavia naquela seção necessitamos diminuir a temperatura da sala. Desta vez precisamos fazer com que a temperatura da sala seja elevada, devido ao valor da temperatura ambiente. A fim de conseguirmos este efeito o sistema de interrupção por relês é adaptado a um aquecedor de ambiente e não ao condicionador de ar da sala.

Realizamos medidas com quatro concentrações inéditas (10,26; 14,25; 17,01; 19,94 dadas em  $\text{molL}^{-1}$ ). Repetimos ainda por duas vezes a concentração  $22,79\text{molL}^{-1}$ . O tempo de ataque de cada concentração é calculado de forma que pelo menos uma camada de  $5\mu\text{m}$  da amostra seja retirada. Isso garante uma alta precisão durante a obtenção dos resultados na análise de dados. As concentrações são preparadas com o auxílio de uma proveta para que seus valores tenham boa precisão. Antes de iniciar o ataque com uma determinada concentração, uma parte do volume do líquido é separada para realizar o enxágue da amostra. Com este procedimento estamos garantindo que pequenas gotas do ácido à concentração anterior que eventualmente tenham permanecido na amostra sejam retiradas, não contaminando a nova diluição. A Figura 42 mostra os resultados obtidos e confirma a previsão do modelo teórico apresentando uma relação linear entre a velocidade de ataque e o quadrado da concentração.



**Figura 42:** Velocidade de ataque sem campo elétrico a  $T=21,4^{\circ}\text{C}$  como função do quadrado da concentração estequiométrica de HF. Os dados da Tabela 7 são corrigidos para esta temperatura utilizando um fator de correção médio mencionado na seção 2.4.4. As barras de erro incluem erros devido à imprecisão no preparo da solução, evaporação da solução estocada e alterações na concentração devido à ineficiência do enxágüe ocasionando uma contaminação da solução com a utilizada previamente.

A relação entre a velocidade de ataque e o quadrado da concentração estequiométrica é determinada através de um ajuste linear nos dados experimentais:

$$V(E = 0, c_{HF}) = \Psi \times c_{HF}^2 \quad \text{com} \quad (3.32)$$

$$\Psi = (21,3 \pm 0,2) \frac{\text{pm}}{\text{s}} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$$

Esta dependência linear entre a velocidade de ataque e o quadrado da concentração, ilustrada na Figura 42, é válida somente no intervalo de concentrações utilizadas neste trabalho. A baixas concentrações, outros mecanismos de reações envolvendo  $\text{HF}_2^-$  começam a ser consideráveis e esta relação pode ser mais complicada [26].

## 4. Modelo Teórico

### 4.1. Modelo antigo – uma molécula

Na seção 3.4 descrevemos o processo de gravação de campos elétricos em amostras de sílica. O valor estimado destes campos até então é da ordem de  $4 \times 10^8 V/m$  [5]. A reprodução artificial de campos desta magnitude durante o ataque das amostras torna-se praticamente inviável devido à necessidade de aplicação de tensões excessivamente elevadas, ou à utilização de amostra extremamente delgadas. O modelo descrito na referência [5] tem como objetivo prever a taxa de ataque da reação  $HF - SiO_2$  para tais campos. Naquele trabalho é proposto um modelo que se baseia na orientação do eixo molecular. Segundo o modelo o ataque químico somente acontece quando o eixo molecular da molécula de HF formar um pequeno ângulo ( $< \theta_0$ ) com a normal à superfície do vidro de maneira que o átomo de flúor esteja voltado para o vidro. O caráter polar da molécula de HF faz com que a orientação do seu eixo fique susceptível ao campo elétrico ao qual ela está submetida. Quando o campo atua no sentido de alinhar o eixo molecular como descrito acima, se espera um aumento na taxa de ataque.

O modelo utiliza o fator de Boltzmann da Mecânica Estatística que considera que a probabilidade relativa de ocorrência de um microestado  $i$  de um subsistema [27] - [28]:

$$\exp\{-\epsilon_i / kT\} \quad (4.1)$$

O fator acima não representa uma probabilidade, pois não está normalizado. Para isso devemos dividi-lo pela função partição ( $Z$ ), que é a soma de todos os fatores de Boltzmann possíveis para o sistema.

$$Z = \sum_{i=0}^N \exp\{-\epsilon_i / kT\} \quad (4.2)$$

Desta forma a probabilidade de se encontrar um microestado  $i$  em um sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura  $T$  é:

$$P_i = \frac{\exp\{-\epsilon_i / kT\}}{\sum_{i=0}^N \exp\{-\epsilon_i / kT\}} \quad (4.3)$$

A energia potencial de um dipolo em um campo elétrico constante é dada por [29] - [30]:

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_l = -\mu E_l \cos \theta \quad (4.4)$$

em que  $\vec{\mu}$  é o momento de dipolo e  $E_l$  é o campo no ponto onde o dipolo está situado. Substituindo o momento de dipolo da molécula de HF ( $\mu_{HF} = 6,394 \times 10^{-30} \text{ Asm}$ ) [5] na equação (4.4), podemos expressar essa energia por:

$$\mathcal{E} = -\mu_{HF} E_l \cos \theta \quad (4.5)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo molecular e a normal da interface vidro-ácido que no nosso caso é paralela ao vetor campo elétrico. Como estamos interessados em moléculas cujo eixo molecular forme um pequeno ângulo com a normal à interface, a expressão (4.3) deve ser escrita como:

$$P = \frac{\sum_{i=0}^{i(\theta_0)} \exp\{-\mathcal{E}_i / kT\}}{\sum_{i=0}^N \exp\{-\mathcal{E}_i / kT\}} \quad (4.6)$$

onde  $[\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_{i(\theta_0)}]$  é o intervalo de energia capaz de manter a molécula e a normal à interface vidro-ácido próximas do alinhamento. Assumindo valores contínuos para a energia e combinando as equações (4.5) com a (4.6), podemos escrever:

$$\begin{aligned} P &= \frac{\int_0^{\theta_0} \exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l \cos \theta}{kT}\right\} \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l \cos \theta}{kT}\right\} \text{sen} \theta d\theta} \\ &= \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l \cos \theta_0}{kT}\right\} - \exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} - \exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Como  $\theta_0$  deve ser um ângulo pequeno, podemos expandir o expoente da primeira exponencial e escrever:



$$P = \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} \times \left[ \exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l \theta_0^2}{kT} - 1\right\} \right]}{\exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} - \exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}} \quad (4.8)$$

Novamente expandindo a exponencial para  $\theta_0 \ll 1$ , temos:

$$P = \frac{\mu_{HF} E_l \theta_0^2}{2kT} \times \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} - \exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}, \quad (4.9)$$

A equação acima é válida para a condição  $\left| (1 - \cos \theta_0) \frac{\mu_{HF} E_l}{kT} \right| \ll 1$

A probabilidade de ocorrência dos microestados de interesse sem a aplicação de campo é:

$$P_0 = \lim_{E_l \rightarrow 0} \left\{ \frac{\mu_{HF} E_l \theta_0^2}{2kT} \times \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}{1 + \frac{\mu_{HF} E_l}{kT} - 1 + \frac{\mu_{HF} E_l}{kT}} \right\} = \frac{\theta^2}{4} \quad (4.10)$$

Como a velocidade de ataque deve ser proporcional à probabilidade de encontrarmos  $\theta \leq \theta_0$ , temos que:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{P}{P_0} = 2 \frac{\mu_{HF} E_l}{kT} \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} - \exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}} \quad (4.11)$$

Desta forma, a velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$  em função do campo aplicado é dada por:

$$V(E_l) = 2V_0 \frac{\mu_{HF} E_l}{kT} \frac{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\} - \exp\left\{-\frac{\mu_{HF} E_l}{kT}\right\}} \quad (4.12)$$

Até agora encontramos a correlação entre a velocidade e o campo elétrico local, ou seja, o campo “sentido” pela molécula. Devemos agora encontrar a relação entre este campo e o campo elétrico aplicado ao sistema ( $E_{ap}$ ), que é o campo gerado artificialmente a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre as faces da amostra de sílica. Inicialmente

vamos considerar a aproximação de campo local, que é o efeito do campo gerado pelas demais moléculas do ácido no ponto onde está localizada a molécula em questão [31].

Baseados nesta aproximação, podemos escrever a relação:

$$E_l = \left[ E_{acido} + \frac{1}{3\epsilon_0} P \right] \quad \text{sendo} \quad P = \chi E_{acido} \quad \text{e} \quad \chi = \epsilon_{HF} - \epsilon_0$$

temos:

$$E_l = \left( 1 + \frac{\epsilon_{HF} - \epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) E_{acido} \quad (4.13)$$

em que  $\epsilon_{vidro}, \epsilon_{HF}, \epsilon_0$  são as permissividades elétricas da amostra do ácido e do vácuo respectivamente e  $E_{acido}$  é o campo macroscópico que penetra no ácido. Considerando agora a continuidade do campo de deslocamento ( $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ ) na interface vidro-ácido, devemos incluir na equação (4.13) o fator  $(\epsilon_{vidro} / \epsilon_{HF})$  para justificar a relação

$$D_{acido} = D_{ap} \Rightarrow E_{acido} = \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{HF}} E_{ap} :$$

Desta maneira o campo local pode ser determinado por:

$$E_l = \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{HF}} \left( 1 + \frac{\epsilon_{HF} - \epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) E_{ap} \quad (4.14)$$

Definindo:

$$\bar{\alpha} \stackrel{def}{=} \frac{\mu_{HF}}{kT} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{HF}} \left( 1 + \frac{\epsilon_{HF} - \epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) \quad (4.15)$$

podemos escrever a expressão (4.12) como:

$$V(E_{ap}) = V(0) \left[ \frac{2\bar{\alpha}E_{ap} \frac{\exp\{\bar{\alpha}E_{ap}\}}{\exp\{\bar{\alpha}E_{ap}\} - \exp\{-\bar{\alpha}E_{ap}\}}}{1} \right] \quad (4.16)$$

Para pequenos valores de  $\bar{\alpha}E_{ap}$ , podemos aproximar a (4.16) por:

$$\frac{V(E_{ap})}{V(0)} \approx \left[ 1 + \bar{\alpha}E + \frac{1}{3} \bar{\alpha}^2 E_{ap}^2 \right] \quad (4.17)$$

Os valores de  $\alpha$  obtidos empiricamente através da equação (5.1) apresentam uma ligeira discrepância com os valores resultantes da (4.16). Desta forma percebemos que algumas correções deveriam ser feitas no modelo desenvolvido até aqui.

## 4.2. Duas moléculas sem correlação

O gráfico da Figura 42 nos mostra uma dependência quadrática entre a velocidade de ataque e a concentração estequiométrica do ácido para experimentos realizados sem a presença de campo elétrico conforme a equação (3.32).

Através desta relação, podemos supor que a primeira etapa da reação HF-Sílica não é realizada por uma simples molécula de HF, mas pela ação simultânea de duas moléculas. Uma possível correção do modelo teórico de uma molécula seria tomar a probabilidade de encontrar duas moléculas na posição requerida para realizar a reação química. Em primeira análise, desprezando a interação entre as moléculas, as probabilidades de encontrarmos as duas moléculas em posição adequada para a reação se tornam estatisticamente independentes. Desta forma, podemos apenas tomar o quadrado da probabilidade do antigo modelo para efetivar a consideração da ação simultânea de duas moléculas. Assim a equação (4.16) toma a seguinte forma:

$$V(E_{ap}) = V(0) \left[ \bar{\alpha} E_{ap} \frac{\exp\{\bar{\alpha} E_{ap}/2\}}{\exp\{\bar{\alpha} E_{ap}/2\} - \exp\{-\bar{\alpha} E_{ap}/2\}} \right]^2 \quad (4.18)$$

Tomando o quadrado da equação (4.17) e considerando apenas os termos até segunda ordem, temos:

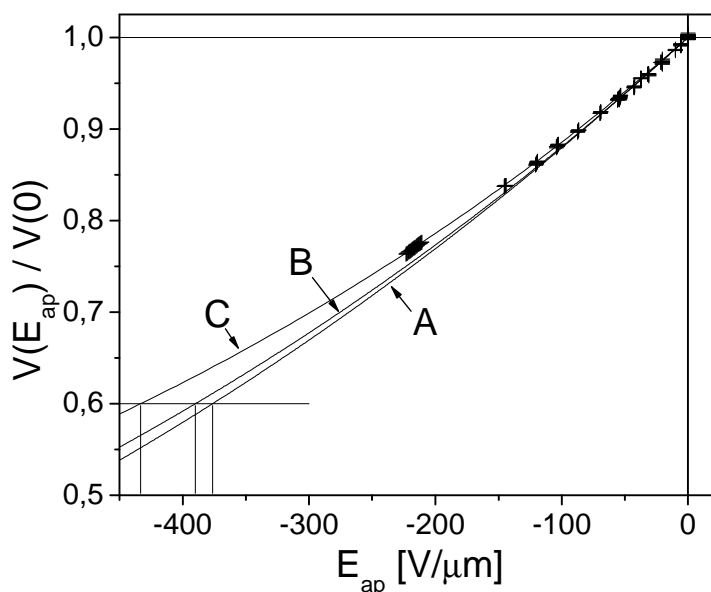
$$\frac{V(E_{ap})}{V(0)} \approx \left[ 1 + \bar{\alpha} E + \frac{5}{12} \bar{\alpha}^2 E^2 \right] \quad (4.19)$$

onde definimos  $\bar{\alpha}_{def} = 2\bar{\alpha}$ . E a previsão teórica de  $\alpha$  deste modelo deve ser:

$$\bar{\alpha}_{def} = 2 \frac{\mu_{HF}}{kT} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{acido}} \left( 1 + \frac{\epsilon_{acido} - \epsilon_0}{3\epsilon_0} \right) \quad (4.20)$$

O gráfico da Figura 43 mostra uma comparação dos dados dos experimentos do dia (20/10/2008) com as curvas teóricas. A curva A corresponde ao modelo original da referência [5], que usa somente uma molécula e a curva B corresponde à equação (4.18) que é baseada

no ataque envolvendo duas moléculas concomitantemente, sem que haja porém, interação entre elas. A curva *C* será explicada mais adiante.



**Figura 43:** Comparação dos modelos teóricos. Dados do experimento (20/10/2008) mostrados em cruz. Curvas contínuas *A* e *B* são previsões com uma e duas moléculas de HF no primeiro passo da reação química respectivamente. Em ambas as curvas  $\alpha$  é usado como parâmetro de ajuste. A curva *C* mostra a previsão do modelo sugerido no presente trabalho. Neste modelo  $\alpha$  não é mais ajustável, mas sim os dados microscópicos de blindagem do campo. A linha horizontal em  $V(E)/V(0) = 0,6$  demonstra que valores de campo medido com polarização eletrotérmica pode depender crucialmente do modelo.

Nos dois modelos, o valor de  $\alpha$  obtido da equação (5.1) são utilizados como ajuste, o que significa que o valor experimental é usado em lugar dos teóricos (4.15) e (4.20). A curva *B* ajusta-se ligeiramente melhor aos dados experimentais se comparada à curva *A*, mas as discrepâncias se mantêm grandes se comparadas com os erros experimentais. Além disso, as discrepâncias dos coeficientes experimentais de primeira ordem  $\alpha$  e as previsões teóricas são muito maiores no caso de duas moléculas:

$$\alpha = (1.26 \pm 0.05) \times 10^{-9} \text{ mV}^{-1}, \quad \bar{\alpha} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mV}^{-1}, \quad \bar{\bar{\alpha}} \approx 4.0 \times 10^{-9} \text{ mV}^{-1}.$$

### 4.3. Correlação entre as moléculas

Os resultados obtidos até aqui evidenciam a necessidade de introduzir novas correções no modelo. Partindo do princípio de que as duas moléculas que participam do primeiro passo da reação devem estar a uma distância da ordem de suas próprias dimensões, e que desta

forma a interação entre elas teria efeitos consideráveis na reação química, introduzimos no expoente do fator de Boltzmann o termo responsável por esta correlação. Esta correção é baseada na interação elétrica dipolo-dipolo. Ao termo de energia da equação (4.5) são adicionadas duas parcelas. Uma delas referente à energia potencial da segunda molécula de HF no campo elétrico, a outra referente à interação entre as duas moléculas:

$$\mathcal{E} = -\mu_{HF} E_l \cos \theta_1 - \mu_{HF} E_l \cos \theta_2 + W_{dd}(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) \quad (4.21)$$

sendo

$$W_{dd}(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 d^3} \left\{ \sin\theta_1 \sin\theta_2 (\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 - 2 \cos\varphi_1 \cos\varphi_2) + \cos\theta_1 \cos\theta_2 \right\} \quad (4.22)$$

a energia de interação dipolo-dipolo das duas moléculas de HF, que é obtida a partir da energia de um dipolo no campo elétrico gerado por outro dipolo [30]. No cálculo desta energia, consideramos que as moléculas estão supostamente localizadas em posições situadas à mesma distância da superfície do vidro e separadas por uma distância  $d$ .

Utilizando um raciocínio análogo ao da equação (4.6), consideramos probabilidade de haver duas moléculas adjacentes ambas orientadas com um ângulo crítico  $\theta_0$  é dada por:

$$P(\theta_1 \leq \theta_0, \theta_2 \leq \theta_0, E_l) = \frac{\int_{\theta_1=0}^{\theta_0} \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\theta_0} \int_{\varphi_2=0}^{2\pi} \exp\left\{ \frac{\mu E_l \cos \theta_1 + \mu E_l \cos \theta_2 - W_{dd}(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)}{kT} \right\} \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\varphi_1 d\theta_2 d\varphi_2}{\int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\varphi_2=0}^{2\pi} \exp\left\{ \frac{\mu E_l \cos \theta_1 + \mu E_l \cos \theta_2 - W_{dd}(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)}{kT} \right\} \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\varphi_1 d\theta_2 d\varphi_2} \quad (4.23)$$

onde  $E_l$  é o campo local que descreve a interação efetiva entre a molécula de HF, o campo aplicado e a polarização da matéria adjacente.

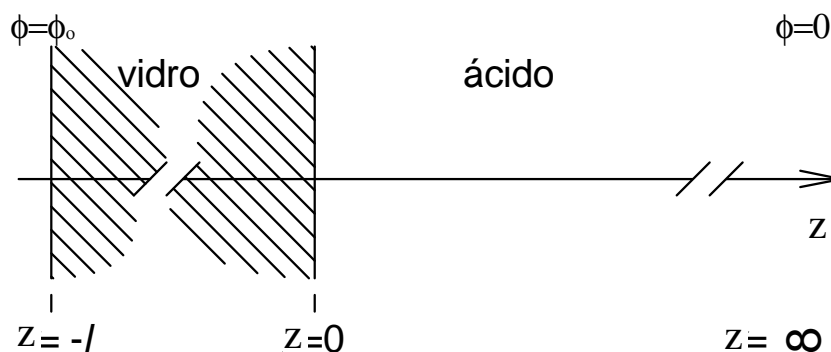
A integral é resolvida numericamente e de fato a curva teórica aproxima ligeiramente dos dados experimentais. Porém o desvio entre os dados experimentais e a previsão ainda é maior que as incertezas experimentais e a discrepância entre  $\alpha$  e valor do coeficiente teórico  $\bar{\alpha}$  ainda persiste. Os procedimentos utilizados no cálculo numérico da integral são mostrados no Apêndice II.

Constatamos assim a necessidade de novos ajustes no modelo. A seguir vamos relatar os cálculos realizados considerando a blindagem do campo elétrico realizada pelo ácido.

#### 4.4. *Blindagem do campo*

Para explicar o desvio remanescente outra suposição do modelo da referência [5] é investigada mais cuidadosamente. Até agora assumimos que as moléculas estão sujeitas ao campo local  $E_l$  que é estritamente proporcional ao campo elétrico aplicado  $E_{ap}$ , como mostrado na equação (4.13).

Isto poderia ser verdade se a profundidade de penetração do campo no ácido fosse muito maior que a região ocupada pelas moléculas que realizam o ataque químico. Todavia a quebra da blindagem produzida pela agitação térmica dos íons presentes no ácido não é tão eficiente para permitir que o campo atinja tais profundidades. Tratamos este efeito de blindagem do campo utilizando uma abordagem de campo médio na qual cada partícula é considerada como se estivesse num campo externo com valor igual ao valor esperado do campo gerado por todas as outras partículas. Podemos considerar densidades de partículas iguais a densidades de probabilidade e utilizar o fator de Boltzmann para descrever o efeito da temperatura sobre a distribuição de cargas. Como as forças envolvidas são de longo alcance, o número de partículas que contribuem para a força resultante é grande e é de se esperar que uma abordagem que substitua o verdadeiro valor da força por um valor esperado forneça uma excelente descrição.



**Figura 44** Interface vidro-ácido com eixo  $z$  perpendicular à superfície do vidro direcionado para dentro do ácido.

Sejam  $n_-(z)$  e  $n_+(z)$  as densidades de íons  $F^-$  e  $H^+$  respectivamente na posição  $z$  contada a partir da superfície do vidro na direção paralela à sua normal. A geometria desta análise é mostrada na Figura 44.

Se  $\phi(z)$  for o potencial elétrico na posição  $z$  e se este potencial puder ser tratado como se fosse oriundo de uma força externa teríamos para as densidades de íons:

$$n_+(z) = n_{+0} \exp\left\{-\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} \quad (4.24)$$

e

$$n_-(z) = n_{-0} \exp\left\{+\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} \quad (4.25)$$

onde  $n_{+0}$  e  $n_{-0}$  são constantes,  $q$  é a carga elementar  $q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ As}$ ,  $k$  a constante de Boltzmann  $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  e  $T$  a temperatura absoluta. Vamos escolher a constante arbitrária do potencial elétrico tal que o potencial seja zero em posições dentro do ácido infinitamente afastadas da interface vidro-ácido. Nestas regiões as densidades  $n_-(z)$  e  $n_+(z)$  devem ter o mesmo valor, já que o ácido deve ser neutro longe do vidro. Combinando este fato com a escolha  $\phi(\infty) = 0$ , obtemos que as constantes  $n_{+0}$  e  $n_{-0}$  têm o mesmo valor que vamos denominar  $n$ .

$$n = n_{+0} = n_{-0} \quad (4.26)$$

A densidade de carga dentro do ácido é dada por:

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)] \quad (4.27)$$

e o potencial deve obedecer a equação da eletrostática:

$$\phi''(z) = -\frac{1}{\epsilon_{HF}} \rho(z) \quad (4.28)$$

onde  $\epsilon_{HF}$  é a permissividade elétrica do ácido

$$\epsilon_{HF} \approx 78\epsilon_0 = 73 \times 8,854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1} = 6,5 \times 10^{-10} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}.$$

Nos cálculos, os valores de  $\epsilon_{HF}$  são corrigidos com a concentração e a temperatura de cada experimento conforme a equação (4.47). Os valores são mostrados na Tabela 5

Combinando as equações (4.27) e (4.28), obtemos a equação de Poisson-Boltzmann:

$$\phi''(z) = -\frac{nq}{\mathcal{E}_{HF}} \left[ \exp\left\{-\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} - \exp\left\{+\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} \right] \quad (4.29)$$

Infelizmente, esta equação diferencial é não-linear. Na teoria de Debye-Huckel considera-se uma aproximação linear desta equação. Mas existe uma família unidimensional de soluções exatas conhecidas da equação não linear que usaremos para a nossa análise. Usaremos a seguinte tentativa:

$$\phi(z) = a \ln \left( \frac{1 + \gamma e^{-\kappa z}}{1 - \gamma e^{-\kappa z}} \right) \quad (4.30)$$

onde  $a$ ,  $\gamma$  e  $\kappa$  são constantes cujos valores e significados se revelarão no percurso das contas. Para poder substituir esta tentativa na equação diferencial (4.29), calculamos as derivadas primeira e segunda:

$$\phi'(z) = -\frac{2a\gamma\kappa e^{-\kappa z}}{1 - \gamma^2 e^{-2\kappa z}} \quad (4.31)$$

$$\phi''(z) = 2a\kappa^2 \frac{\gamma e^{-\kappa z} + \gamma^3 e^{-3\kappa z}}{(1 - \gamma^2 e^{-2\kappa z})^2} \quad (4.32)$$

Por outro lado temos:

$$\exp\left\{-\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} - \exp\left\{+\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} = \left(\frac{1 - \gamma e^{-\kappa z}}{1 + \gamma e^{-\kappa z}}\right)^{\frac{aq}{kT}} - \left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa z}}{1 - \gamma e^{-\kappa z}}\right)^{\frac{aq}{kT}} \quad (4.33)$$

Vamos fixar agora a constante  $a$  num valor especial:

$$a = \frac{2kT}{q} \quad (4.34)$$

Com esta escolha, a equação (4.33) se simplifica para:

$$\begin{aligned} \exp\left\{-\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} - \exp\left\{+\frac{q\phi(z)}{kT}\right\} &= \left(\frac{1 - \gamma e^{-\kappa z}}{1 + \gamma e^{-\kappa z}}\right)^{\frac{aq}{kT}} - \left(\frac{1 + \gamma e^{-\kappa z}}{1 - \gamma e^{-\kappa z}}\right)^{\frac{aq}{kT}} \\ &= -8 \frac{\gamma e^{-\kappa z} + \gamma^3 e^{-3\kappa z}}{(1 - \gamma^2 e^{-2\kappa z})^2} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Percebemos que a tentativa pode fornecer soluções válidas. Inserindo agora a (4.32) e (4.35) na equação diferencial (4.29), obtemos a condição:

$$a\kappa^2 = \frac{4qn}{\mathcal{E}_{HF}} \quad (4.36)$$



necessária para que a tentativa seja uma solução. Então a constante  $\kappa$  não é livre, ela é determinada pelas propriedades do ácido:

$$\kappa = q \sqrt{\frac{2n}{\epsilon_{HF} kT}} \quad (4.37)$$

O inverso desta constante mede essencialmente a distância de penetração do campo no ácido. Esta distância é conhecida como comprimento de Debye do ácido [32] - [33].

A única das constantes  $a$ ,  $\gamma$  e  $\kappa$  que não é determinada é a constante  $\gamma$ , que depende das condições de contorno. No nosso caso, esta condição de contorno é fornecida pela exigência da continuidade do campo de deslocamento  $\vec{D}$  e pelo potencial aplicado ao vidro:

$$\lim_{\eta \rightarrow -0} \epsilon_{vidro} E(-\eta) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \epsilon_{HF} E(+\eta) \quad (4.38)$$

e

$$\frac{\phi_0 - \phi(0)}{l} = E(z) \quad \text{para} \quad z \in (-l, 0) \quad (4.39)$$

Com  $E = -\phi'$  e com a equação (4.30), obtemos uma equação que determina  $\gamma$ :

$$\frac{\phi_0}{l} = 4 \sqrt{\frac{2\epsilon_{HF} n k T}{\epsilon_{vidro}^2}} \frac{\gamma}{1-\gamma^2} + \frac{2kT}{ql} \ln \left( \frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right) \quad (4.40)$$

Nas nossas condições, o segundo termo com logaritmo é muitas ordens de grandeza menor que o primeiro termo e podemos desprezá-lo tranquilamente. Desta forma, podemos resolver (4.40) para  $\gamma$  expressando este parâmetro como função do campo aplicado:

$$E_{ap} \stackrel{def}{=} \frac{\phi_0}{l} \quad (4.41)$$

O resultado é:

$$\gamma = \frac{1}{2E_{ap}} \left[ \sqrt{4E_{ap}^2 + E_0} - E_0 \right] \quad (4.42)$$

onde definimos:

$$E_0 \stackrel{def}{=} 4 \sqrt{\frac{2\epsilon_{HF} n k T}{\epsilon_{vidro}^2}} \quad (4.43)$$

O campo elétrico dentro do ácido é então:

$$E(z) = E_{HF} \frac{1}{\gamma^{-1} e^{\kappa z} - \gamma e^{-\kappa z}} \quad (4.44)$$

onde definimos ainda:

$$E_{HF} \stackrel{def}{=} \frac{\epsilon_{vidro}}{\epsilon_{HF}} E_0 = 4 \sqrt{\frac{2nkT}{\epsilon_{HF}}} \quad (4.45)$$

$E_{HF}$  é um valor característico de campo elétrico do ácido.

Para os campos aplicados em nossos experimentos,  $|\gamma^{-1}|$  é muito maior que  $\gamma$  e o campo na posição  $z$  pode ser aproximado por:

$$E(z) \approx E_{HF} \gamma e^{-\kappa z} \quad (4.46)$$

Como vemos na equação (4.46), a constante dielétrica do ácido é um dos parâmetros que influenciam a profundidade de penetração do campo elétrico. Determinamos esta grandeza, mostrada na Tabela 5, como sendo uma combinação linear da constante dielétrica do HF puro, já conhecida [34] - [36], e a constante dielétrica da água a 0°C [37], com a fração molar  $X$  da solução como peso. Ainda incluímos uma correção com a temperatura assumindo que esta correção seja a mesma para a água.

$$\epsilon_{HF} = \epsilon_0 \left\{ 83.6 X_{HF} + 88.0 X_{H_2O} + 3.456 \times 10^4 \text{ K} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{273.15 \text{ K}} \right] \right\} \quad (4.47)$$

O cálculo do campo elétrico depende ainda de outra propriedade do ácido: o número  $n$  de íons  $F^-$  presente na solução. A determinação desta grandeza pode ser realizada a partir da condutividade elétrica do HF. A seção 3.3 descreve os procedimentos realizados para a determinação da condutividade do ácido. Das medidas de condutividade podemos estimar aproximadamente a concentração  $n$  de íons com a ajuda da teoria de Fuoss-Onsager da condutividade molar [38] - [39]. Os valores estimados são mostrados na Tabela 5. O cálculo do número de íons a partir da condutividade elétrica é mostrado no Apêndice I

Experimento	Concentração [mol/L]	T[K]	$n$ [ $m^{-3}$ ]	$\epsilon_{HF} / \epsilon_0$
13/11/2007	11,40 ± 3,8%	297,0	5,61 × 10 <sup>26</sup>	77,0
22/04/2008	11,40 ± 1,3%	297,545	5,56 × 10 <sup>26</sup>	76,8
13/05/2008	11,40 ± 1,3%	290,570	6,24 × 10 <sup>26</sup>	79,6
09/10/2008	9,48 ± 1,6%	293,850	4,98 × 10 <sup>26</sup>	78,4
20/10/2008	22,793	297,250	9,76 × 10 <sup>26</sup>	79,1

**Tabela 5:** Estimativa da concentração de íons  $F^-$  na solução e a constante dielétrica do ácido calculada pela equação (4.47).

O campo local  $E_l = (1 + \chi_{acid} / 3) E(z)$  na posição de uma molécula de HF próxima bastante para reagir com um átomo de silício é agora uma função levemente não linear do

campo aplicado. Mas a pequena profundidade de penetração do campo elétrico traz ainda outros efeitos não lineares no sistema. A molécula polar de HF que tem momento de dipolo ligeiramente maior que o momento de dipolo da água ( $\mu_{HF} = 6.394 \times 10^{30}$  Asm [40] e  $\mu_{H_2O} = 6.161 \times 10^{30}$  Asm [41] - [42]) é puxada para regiões de alto campo elétrico. Isto aumenta a concentração de HF próximo à superfície vidro. A probabilidade da equação (4.23) deve ser considerada uma probabilidade condicional de que duas moléculas tenham orientação apropriada para realizarem a reação química, dado que elas já estão no lugar certo. Para obter a probabilidade de uma reação química, ainda temos que multiplicar esta probabilidade condicional com probabilidade de encontrar as moléculas no lugar adequado. Até agora esta probabilidade foi considerada independente do campo aplicado. Mas como o campo é capaz de aumentar a concentração próxima ao vidro esta consideração deve ser descartada.

Para avaliar este efeito quantitativamente devemos calcular a mudança de concentração induzida pelo campo elétrico heterogêneo. Uma simples aproximação seria tomar o fator de Boltzmann para obter uma versão eletrostática da fórmula da altura barométrica. Todavia o ácido não é um gás ideal, uma molécula de HF que é puxada para perto do vidro tem que expulsar outra molécula que ocupava aquele lugar. Isto significa que interações moleculares são um fator importante. O fator de Boltzmann  $\exp\{-\Delta E_{ij} / kT\}$  descreve o quociente de probabilidades de ocupação dos micro-estados  $i, j$  de um subsistema em um banho térmico somente quando a energia de interação  $W$  entre o subsistema e o banho é pequena se comparada à energia do subsistema  $\Delta E_{ij}$ . Todavia podemos aplicar o fator de Boltzmann se incluirmos o valor médio da energia de interação  $\langle W \rangle$  na energia do subsistema de forma que a parte da interação seja reduzida a uma quantidade muito menor  $(W - \langle W \rangle)$ . Esta aproximação está completamente dentro do espírito das equações teóricas usadas até agora. As equações (4.17), (4.18), (4.23) e (4.29) se baseiem na aproximação de campo médio. Usando tal aproximação, podemos agora construir um fator de Boltzmann.

A principal contribuição para a energia do subsistema é claramente a energia de interação do dipolo no campo elétrico local.

$$\mathcal{E}_{dipolo} = -c_{LF} E(z) \mu \cos \theta - \frac{\alpha_P}{2} [c_{LF} E(z)]^2 \quad (4.48)$$

onde  $\alpha_p$  é a polarizabilidade média (isotrópica) da molécula de HF ( $\alpha_p = 9.23 \times 10^{-41} \text{ A s m}^2 \text{ V}^{-1}$  [43] - [44]). O termo da polarizabilidade fornece uma pequena contribuição de modo que podemos utilizar um simples tratamento isotrópico. Mas isto não é a única contribuição. A interação entre moléculas vizinhas que tem como consequência o fato de que duas moléculas não ocupam a mesma região espacial deve ser considerada também. Uma maneira conveniente de estimar o valor médio desta energia de interação é fazer uma extrapolação da hidrostática macroscópica para o reino microscópico. O cálculo da média está automaticamente incluído na aproximação macroscópica. A densidade de força elétrica macroscópica no líquido é [45]:

$$\vec{k} = \rho_{el} \vec{E}(\vec{r}) + \frac{\rho_M}{2} \text{grad} \left( \vec{E}^2 \frac{d\epsilon_{HF}}{d\rho_M} \right) \quad (4.49)$$

onde  $\rho_{el}$  é a densidade de carga elétrica livre e  $\rho_M$  a densidade de massa do ácido. A derivada  $\frac{d\epsilon_{acid}}{d\rho_M}$  pode ser estimada usando água como líquido similar. Para água temos [46]:

$$\frac{d\epsilon_{H_2O}}{d\rho_M} = 1.231 \times \frac{\epsilon_0 \chi_{H_2O}}{\rho_M} \quad (4.50)$$

Uma molécula de HF no ácido de 40% ocupa aproximadamente  $22.9 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ , que pode ser estimado com a ajuda do volume ocupado por uma molécula de  $H_2O$  em água pura ( $30.0 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ), assumindo que  $H_2O$  ocupa o mesmo volume no ácido. O volume de  $22.9 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  corresponde a uma esfera de raio  $R = 1.76 \text{ \AA}$ . Integrando a densidade de força (4.49) sobre esta esfera, obtemos a força elétrica média que age em tal volume do ácido. Usando o princípio de Arquimedes, a força de pressão média que age na molécula de HF pode ser calculada como o negativo da integral. Integrando este empuxo sobre  $z$ , obtemos uma energia potencial efetiva:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{empuxo}} &= \\ e^{-2\kappa z} \pi (8nqE_{HF} + \epsilon_0 1.231 \chi_{\text{acido}} E_{HF}^2 \kappa) \gamma^2 &\left[ \frac{e^{-2\kappa R} - e^{2\kappa R}}{8\kappa^4} + \frac{R(e^{-2\kappa R} + e^{2\kappa R})}{4\kappa^3} \right] \\ &\equiv Be^{-2\kappa z} \end{aligned} \quad (4.51)$$

onde  $E_{HF} = 4\sqrt{2nkT/\epsilon_{HF}}$ . Com a soma  $\mathcal{E}_{dipolo} + \mathcal{E}_{empuxo}$  podemos agora formar o fator de Boltzmann e integrar sobre todo o ângulo  $\theta$  para obter a densidade do HF na posição  $z$ :

$$c(z) = c(\infty) \left( 1 - \frac{B - \alpha_p (\gamma c_{LF} E_{HF})^2 / 2}{kT} e^{-2\kappa z} \right) \times \frac{kT \left[ \exp \left\{ \frac{\mu c_{LF} E(z)}{kT} \right\} - \exp \left\{ \frac{-\mu c_{LF} E(z)}{kT} \right\} \right]}{2\mu c_{LF} E(z)} \quad (4.52)$$

onde devemos supor que  $|B - \alpha_p (\gamma c_{LF} E_{acido})^2 / 2| e^{-2\kappa z} \ll kT$ . Considerando que a reação química inicia com as duas moléculas de HF envolvidas em uma certa distância típica  $z$ , que deve ser da ordem de alguns ângstrons, a velocidade de ataque deve ser bem descrita pela seguinte expressão:

$$V(E_{ap}) = V(0) \times \frac{P(\theta_1 \leq \theta_0, \theta_2 \leq \theta_0 | c_{LF} E(z))}{P(\theta_1 \leq \theta_0, \theta_2 \leq \theta_0 | 0)} \times \left[ \left( 1 - \frac{B - \alpha_p (\gamma c_{LF} E_{HF})^2 / 2}{kT} e^{-2\kappa z} \right) \frac{kT \left[ \exp \left\{ \frac{\mu c_{LF} E(z)}{kT} \right\} - \exp \left\{ \frac{-\mu c_{LF} E(z)}{kT} \right\} \right]}{2\mu c_{LF} E(z)} \right]^2 \quad (4.53)$$

onde  $P(\theta_1 \leq \theta_0, \theta_2 \leq \theta_0 | c_{LF} E(z))$  é a probabilidade numérica calculada da equação (4.23), mas agora com o campo local  $c_{LF} E(z)$  usando a equação (4.44) em lugar da (4.14). Este modelo teórico usa dois parâmetros ajustáveis: a distância da reação  $z$  e a distância  $d$  entre as moléculas de HF que realizam a reação. O parâmetro  $\alpha$  não deve ser ajustado. A curva C da Figura 43 mostra uma curva teórica com parâmetros de valores:

$$z = 2,82 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad d = 2,82 \text{ \AA} \quad (4.54)$$

As curvas teóricas A, B e C são mostradas além do intervalo experimental de modo a alcançar valores dos campos elétricos gravados em amostras por polarização eletrotérmica, que apresentam velocidade de ataque relativa de ordem 0,6, dependendo dramaticamente do modelo teórico. Os dados do experimento (20/10/2008) são escolhidos para determinar o valor de  $z$  e  $d$  mais apropriados, pois é o experimento que resultou em um conjunto de dados com menor erro e abrangendo um maior intervalo. A curva de ajuste teórico coincide de

maneira aceitável com os dados experimentais, os desvios são da ordem dos erros experimentais inerentes. Este fato por si só não seria tão impressionante. Mas os mesmos valores dos parâmetros  $z$  e  $d$  descrevem as curvas dos experimentos (13/11/2007), (22/04/2008) e (13/05/2008) equivalentemente bem, apesar do fato de que esses experimentos são realizados com diferentes concentrações e a diferentes temperaturas. O parâmetro  $d$  influencia apenas na interação entre as duas moléculas de HF que participam da reação. Durante os procedimentos para determinação dos valores adequados dos parâmetros podemos constatar que a curva teórica determinada sem considerar esta interação, se aproxima relativamente bem dos dados experimentais. Desta forma a interação entre as moléculas introduz apenas uma pequena correção no modelo teórico e o parâmetro  $d$  se torna menos importante.

A Figura 58 mostra a comparação das curvas teóricas e dados experimentais para os experimentos (20/10/2008) e (13/11/2007). Os dados dos demais experimentos não são mostrados para manter o gráfico legível. A qualidade do ajuste das curvas teóricas destes experimentos são mostradas na Figura 57.

Somente o experimento de 09/10/2008 mostra desvios da previsão teórica que ainda são insatisfatórios. Esta discrepância pode ser devido a um erro no cálculo da concentração de íons e da permissividade elétrica do ácido  $\epsilon_{HF}$ . A teoria de Fuoss-Onsager não é confiável para ácido fluorídrico em altas concentrações. Infelizmente não existem métodos confiáveis para determinar estes valores para concentrações tão altas. Se acreditarmos na legitimidade do modelo teórico proposto, podemos usar inversamente o experimento de ataque para determinar a concentração de íons. Também a dúvida quanto à existência de espécies moleculares HF na solução podem ser respondidas. Se as espécies reativas forem um par  $H_3O^+F^-$  [11], o valor observado de  $\alpha$  dificilmente será explicado.  $H_3O^+F^-$  tem um momento de dipolo maior que HF e precisaria de um campo muito mais forte para compensar a blindagem e conseqüentemente altas concentrações de íons para explicar os valores observados.

Neste capítulo descrevemos o modelo teórico proposto na referência [5] que prevê a dependência da velocidade de ataque  $HF \rightarrow SiO_2$  como campo elétrico aplicado. Mostramos as correções realizadas neste modelo e a sensível melhora dos resultados. Apresentamos também a compatibilidade entre os dados experimentais e o modelo teórico final. Sugerimos

ainda a possibilidade de utilizar esta técnica para estudar algumas propriedades do ácido fluorídrico.

No próximo capítulo mostramos os resultados dos experimentos realizados com o ataque do ácido à sílica e sua correção com a temperatura. Apresentamos os resultados alcançados com o ataque de uma amostra polarizada e a comparação dos resultados teóricos e experimentais.

## 5. Resultados

No capítulo anterior descrevemos o modelo teórico desenvolvido para determinar a velocidade de ataque de HF em sílica sob a influência de campo elétrico. Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos através desta reação, porém utilizando um campo elétrico gerado artificialmente. Mostramos ainda que os erros causados pela variação de temperatura durante o ataque são corrigidos a partir de dados adquiridos no próprio experimento. Expomos também os resultados do ataque a uma amostra previamente polarizada e mostramos a determinação do valor do campo que foi gravado nesta amostra. Finalmente fizemos uma comparação dos dados experimentais com a curva resultante do modelo teórico desenvolvido no capítulo anterior.

### 5.1. Introdução

No presente trabalho são realizados seis experimentos de ataque químico  $HF - SiO_2$ . No primeiro ataque, realizado na data de 29/08/2007, a amostra de número 22 é utilizada. Contudo após a realização deste, percebemos que alguns fatores prejudicam os resultados obtidos. Desta forma entendemos que alguns aparatos deveriam ser aperfeiçoados e alguns procedimentos poderiam ser modificados para a obtenção de resultados satisfatórios. Assim os resultados alcançados neste experimento não são considerados. Nos ataques realizados posteriormente já adquirimos prática nos procedimentos e os equipamentos são construídos de maneira que os resultados obtidos apresentam uma sensível melhora. Apesar disto, todos os resultados são aqui expostos. A

Tabela 6 relaciona as amostras atacadas com alguns de seus dados.

Data do Experimento	Número da Amostra	Espessura Inicial ( $\mu m$ )	Início do Ataque	Final do Ataque
29/08/2007	22	$233,63 \pm 0,81$	11:24	18:26
13/11/2007	31	$192,38 \pm 0,59$	13:26	17:04
22/04/2008	37	$188,23 \pm 0,55$	11:48	16:11
13/05/2008	24	$212,82 \pm 0,46$	10:00	17:11
9/10/2008	06	$209,31 \pm 0,38$	14:00	18:30
20/10/2008	12	$206,59 \pm 0,37$	09:55	13:11

**Tabela 6: Dados dos experimentos realizados. Data do experimento, Número da amostra, Espessura da amostra antes da realização do ataque, horário do início e final do ataque. As espessuras iniciais das amostras são medidas conforme explicado na seção 3.1.**

Determinamos experimentalmente a variação da velocidade de ataque da reação  $HF - SiO_2$  para várias concentrações de ácido a diferentes temperaturas. Fizemos algumas correções no modelo teórico da referência [5], que prevê o comportamento da velocidade para campos elétricos mais intensos do que os produzidos no laboratório. Realizamos a polarização



de uma amostra de sílica e a partir dos dados teóricos calculamos a intensidade do campo gravado.

## 5.2. *Velocidade de ataque $\times$ campo elétrico*

A seguir mostramos os gráficos dos resultados obtidos nas medidas experimentais. Os procedimentos realizados nas medidas estão descritos nas seções 2.2, 2.3 e 2.4.

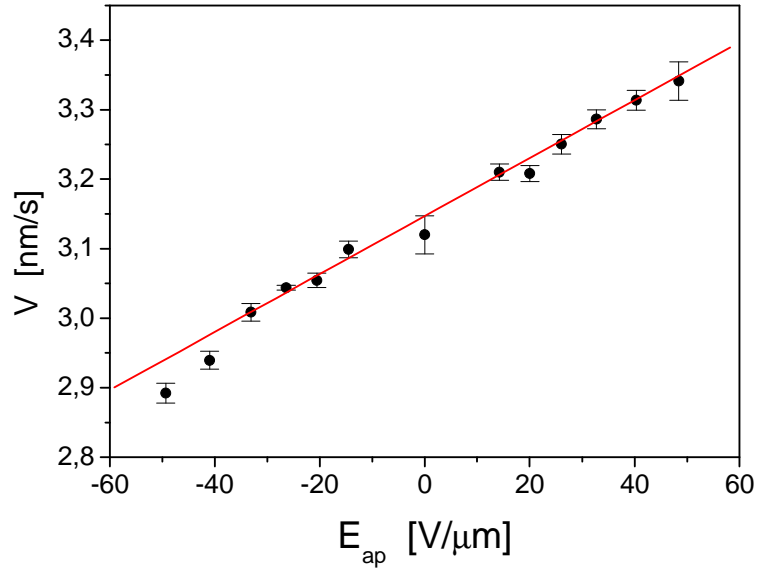


Figura 45: Amostra número 22. Atacada dia 29/08/2007. Temperatura média 24,75°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa: 21,33%. Primeiro experimento realizado. Nesta medida os equipamentos e procedimentos ainda não estão totalmente ajustados.

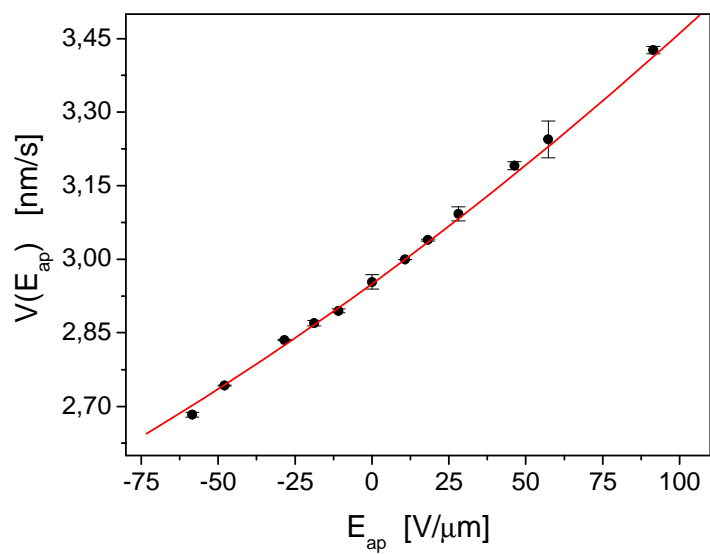


Figura 46: Amostra número 31. Atacada dia 13/11/2007. Temperatura média 23,80°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa:21,33%.

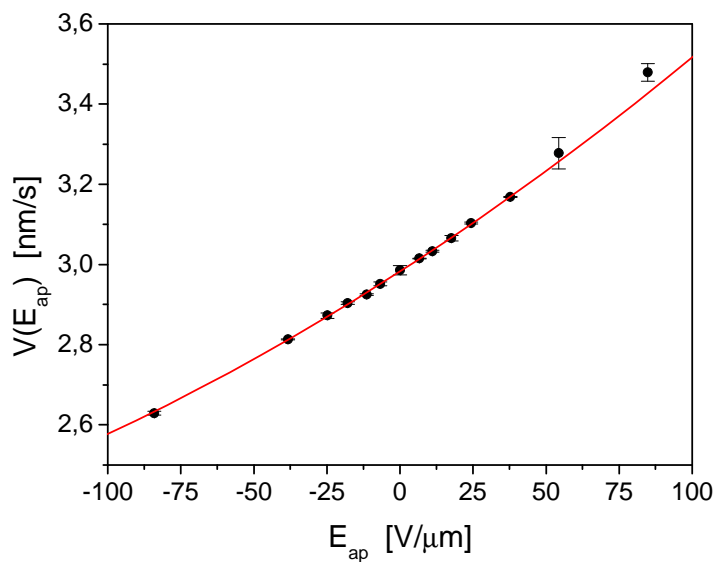
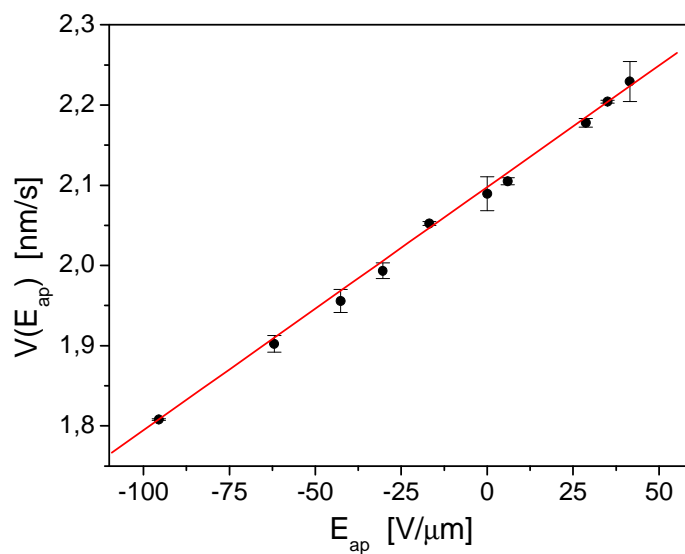
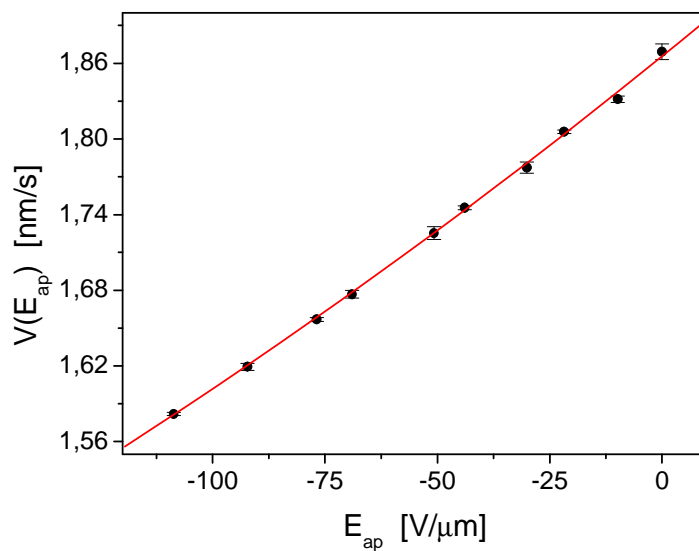


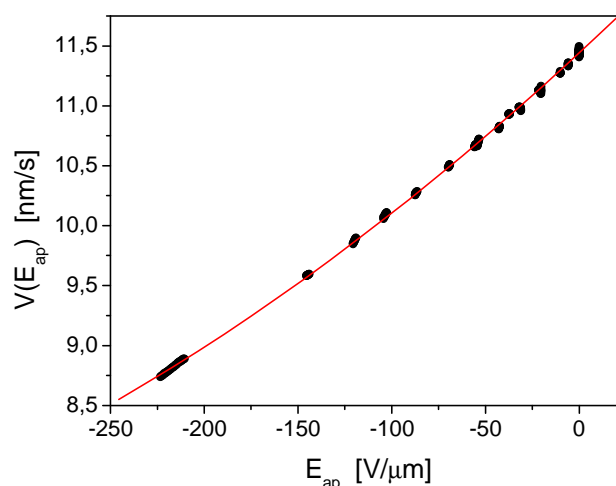
Figura 47: Amostra número 37. Atacada dia 22/04/2008. Temperatura média 24,395°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa:21,33%.



**Figura 48:** Amostra número 24. Atacada dia 31/05/2008. Temperatura média 17,42°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa:21,33%.



**Figura49:** Amostra número 06. Atacada dia 09/10/2008. Temperatura média 20,70°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa:18,06%.



**Figura 50:** Amostra número 12. Atacada dia 20/10/2008. Temperatura média 21,40°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa:40%.

O ajuste polinomial de segunda ordem  $V_{aj}(E_{ap}) = A + BE_{ap} + CE_{ap}^2$  dos gráficos das figuras Figura 45 a

Figura 50 é usado para determinar o valor do coeficiente experimental  $\alpha = \frac{B}{A}$  definido na equação (5.1).

Os valores de  $\alpha$  são mostrados na Tabela 7.

A

Tabela 7 apresenta os cinco últimos experimentos e alguns valores relacionados a eles. Os valores de  $\alpha$  são definidos a partir do ajuste quadrático realizado nos dados experimentais utilizando da seguinte expressão:

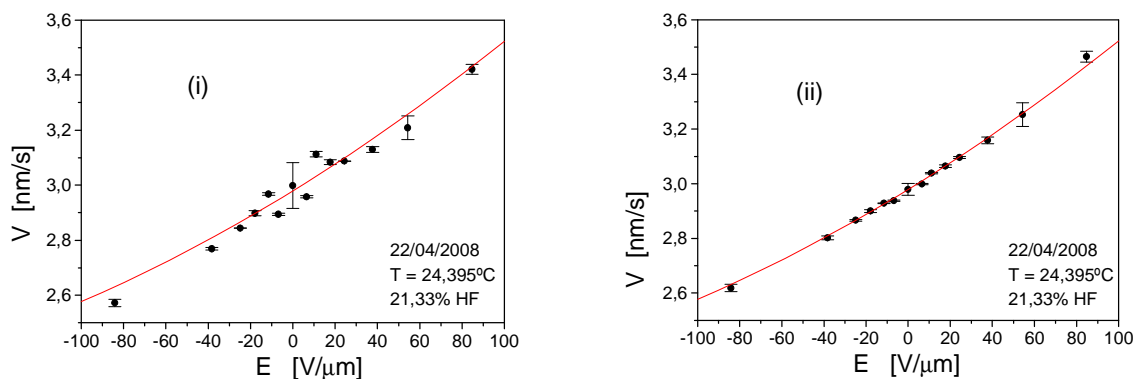
$$\alpha \stackrel{def.}{=} \frac{1}{V(0)} \left. \frac{\partial V}{\partial E_{ap}} \right|_{E_{ap}=0} \quad (5.1)$$

Experimento	Concentração [mol/L]	T [°C]	$V(0) \times s/nm$	$\alpha \times 10^9 V/m$
13/11/2007	11.40 ± 3.8%	23.8	2.9576 ± 0.0009	1.596 ± 0.045
22/04/2008	11.40 ± 1.3%	24.395	2.9771 ± 0.0009	1.567 ± 0.011
13/05/2008	11.40 ± 1.3%	17.420	2.085 ± 0.001	1,532 ± 0,019
09/10/2008	9.48 ± 1.6%	20.700	1.8676 ± 0.0005	1.622 ± 0.018
20/10/2008	22.793	21.400	11.4340 ± 0.0009	1.259 ± 0.003

**Tabela 7:** Dados dos experimentos: Data do experimento, concentração estequiométrica, de HF, temperatura média durante o processo de ataque, velocidade de ataque para campo zero, coeficiente linear experimental normalizado.

### 5.3. Correção da velocidade de ataque com a temperatura

Como mencionado na seção 2.4.4, existe um desvio na medida da velocidade causada por pequenas variações de temperatura na sala onde a reação química está acontecendo. Também naquela seção explicamos os métodos utilizados para corrigir a taxa de ataque para uma temperatura média. Os gráficos da Figura 51 mostram uma comparação entre os valores da velocidade antes e depois da correção.



**Figura 51:** Dados experimentais da velocidade de ataque. Comparação entre os valores sem (i) e com (ii) correção da temperatura. Somente o ponto mais a direita de (ii) sofre um desvio contrário ao esperado. A medida deste ponto é realizada a uma temperatura distante da média, onde a correção começa a apresentar resultados insatisfatórios. A barra de erro para medidas sem campo elétrico aplicado diminui consideravelmente, pois durante o experimento são feitas medidas a várias temperaturas para este ponto.

### 5.4. Amostra polarizada

Na seção 3.4 descrevemos os procedimentos realizados na polarização uma amostra de sílica. Posteriormente esta amostra é instalada no interferômetro que utilizamos para realizar o ataque químico. Com este experimento verificamos uma diferença na velocidade de ataque entre a região polarizada e a região que não está coberta pelo eletrodo de alumínio. A partir dos resultados obtidos neste trabalho determinamos o campo elétrico que foi gravado na amostra pelo processo de polarização. O gráfico da Figura 52 mostra uma comparação na velocidade de ataque nas regiões polarizada e não polarizada. A profundidade da camada de depleção é estimada em  $(6,32 \pm 0,21) \mu m$ . A razão entre a velocidade das duas regiões  $\left( \frac{V}{V_0} = 0,6027 \pm 0,0092 \right)$  está coerente com a literatura [47].

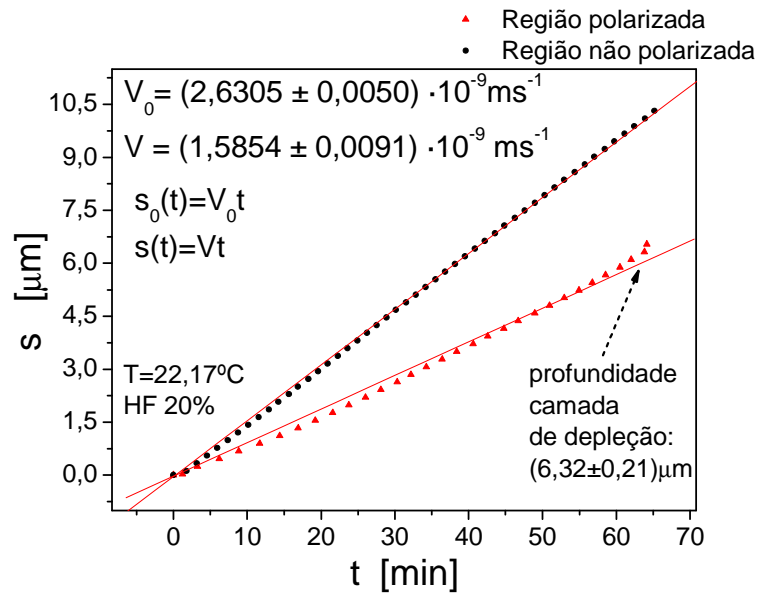
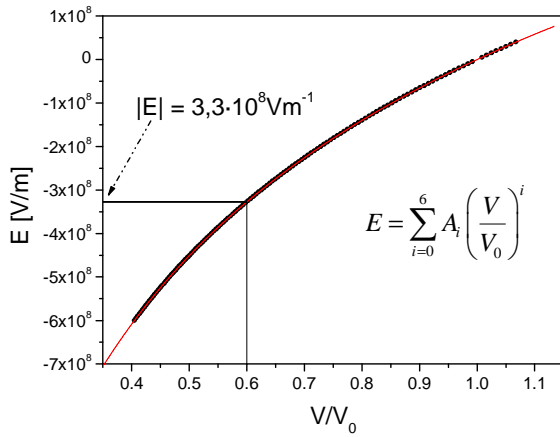


Figura 52: Comparação entre a camada atacada da amostra de sílica nas regiões polarizada e não polarizada. A função de maior derivada representa a profundidade da camada atacada em função do tempo para a região não polarizada. A outra função se refere à região polarizada. O ultimo ponto da curva com triângulo marca o final da zona de depleção. A relação  $\frac{V}{V_0} = 0,6027$  concorda com os dados já conhecidos da literatura. Durante a polarização é aplicada uma tensão de 3,5kV a uma temperatura de 280°C.

O modelo teórico deduzido na referência [5] e ajustado no capítulo 4 deste trabalho tem como propósito relacionar o valor da velocidade relativa com o campo aplicado na amostra. A partir deste modelo, realizamos a previsão do campo gerado na polarização eletrotérmica. Utilizamos a espessura da camada de depleção como valor para a distância  $l$  da equação(4.39). E os outros parâmetros como temperatura, número de íons  $F^-$ , constante dielétrica, etc. também são informados de forma específica para este experimento. O resultado é mostrado no gráfico da Figura 53.



**Figura 53:** Utilização do modelo teórico para determinar o campo elétrico gerado pela polarização eletrotérmica a partir da velocidade relativa de ataque. O valor  $|E| = 3,3 \times 10^8 \text{Vm}^{-1}$  é característico do campo elétrico gerado por este experimento de polarização eletrotérmica. Um ajuste de sexta ordem foi realizado nos pontos obtidos por integração numérica. Os coeficientes  $A_i$  são dados na Tabela 8.

Coeficiente	Valor	Erro
$A_0 \times 10^{-9} \text{mV}^{-1}$	-2,2178	0,0038
$A_1 \times 10^{-9} \text{mV}^{-1}$	8,045	0,034
$A_2 \times 10^{-10} \text{mV}^{-1}$	-1,655	0,013
$A_3 \times 10^{-10} \text{mV}^{-1}$	2,237	0,024
$A_4 \times 10^{-10} \text{mV}^{-1}$	-1,842	0,026
$A_5 \times 10^{-9} \text{mV}^{-1}$	8,40	0,15
$A_6 \times 10^{-9} \text{mV}^{-1}$	-1,630	0,033

**Tabela 8:** Coeficientes do ajuste de sexta ordem realizado na curva do gráfico da Figura 53. O valor do campo elétrico pode ser obtido através da equação  $E = \sum_{i=0}^6 A_i (V/V_0)^i$ . O ataque é realizado com HF a uma concentração de 21,33% à temperatura de 22,17°C.

A equação que consta na legenda da

Tabela 8 torna-se muito limitada uma vez que sua utilização somente é possível se o experimento de ataque for repetido com a mesma concentração e mesma temperatura que utilizamos na amostra polarizada neste trabalho. Deste modo desenvolvemos uma equação mais geral que pode ser aplicada para várias temperaturas e dois valores de concentração. O campo elétrico gravado em uma amostra de sílica pode ser determinado (em  $V/m$ ) como função da velocidade relativa de ataque e da temperatura através da seguinte expressão:

$$E(T, V/V_0) = \sum_{i=0}^6 \left[ \left( \sum_{j=0}^2 B_{ij} T^j \right) \left( \frac{V}{V_0} \right)^i \right] \quad (5.2)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta (em Kelvin), medida no momento do ataque químico, e os coeficientes  $B_{ij}$  são dados pelas seguintes matrizes:

$$\mathbf{B}_{c=11,39\text{mol L}^{-1}} = \begin{pmatrix} -1,574 \times 10^{10} & 8,589 \times 10^7 & -1,357 \times 10^5 \\ 4,087 \times 10^{10} & -2,103 \times 10^8 & 3,357 \times 10^5 \\ -4,553 \times 10^{10} & 1,931 \times 10^8 & -3,214 \times 10^5 \\ 1,480 \times 10^{10} & 3,090 \times 10^7 & -1,786 \times 10^4 \\ 2,296 \times 10^{10} & -2,456 \times 10^8 & 3,571 \times 10^5 \\ -2,357 \times 10^{10} & 1,937 \times 10^8 & -2,893 \times 10^5 \\ 5,480 \times 10^9 & -4,254 \times 10^7 & 6,250 \times 10^4 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

e

$$\mathbf{B}_{c=22,8\text{mol L}^{-1}} = \begin{pmatrix} -1,614 \times 10^{10} & 8,681 \times 10^7 & -1,386 \times 10^5 \\ 4,183 \times 10^{10} & -2,115 \times 10^8 & 3,391 \times 10^5 \\ -4,675 \times 10^{10} & 1,920 \times 10^8 & -3,114 \times 10^5 \\ 2,126 \times 10^{10} & -2,930 \times 10^5 & 8,750 \times 10^3 \\ 1,034 \times 10^{10} & -1,719 \times 10^8 & 2,668 \times 10^5 \\ -1,492 \times 10^{10} & 1,413 \times 10^8 & -2,217 \times 10^5 \\ 4,509 \times 10^9 & -3,734 \times 10^7 & 5,880 \times 10^4 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

em que o índice  $i$ , ( $0 \leq i \leq 2$ ), representa a  $i$ -ésima linha e  $j$ , ( $0 \leq j \leq 6$ ), a  $j$ -ésima coluna. O conjunto de dados das expressões (5.3) e (5.4) deve ser utilizado quando a concentração de HF utilizada no ataque for de  $11,39\text{mol L}^{-1}$  e  $22,8\text{mol L}^{-1}$  respectivamente.

A expressão (5.2) fornece valores confiáveis do campo somente para temperaturas entre  $293\text{K}$  e  $298\text{K}$ . O erro característico dos valores encontrados é da ordem de 5%.

### 5.5. *Curvas do modelo teórico*

No capítulo 1 apresentamos o desenvolvimento de um modelo teórico que explica de maneira satisfatória a relação entre a taxa de ataque e o campo elétrico aplicado. Vemos agora os resultados deste modelo e como as curvas teóricas se adaptam aos dados experimentais. O experimento de 20/10/2008 é utilizado para determinação dos parâmetros ajustáveis  $z$  e  $d$ . As curvas teóricas dos demais gráficos são traçadas utilizando-se os mesmos valores.



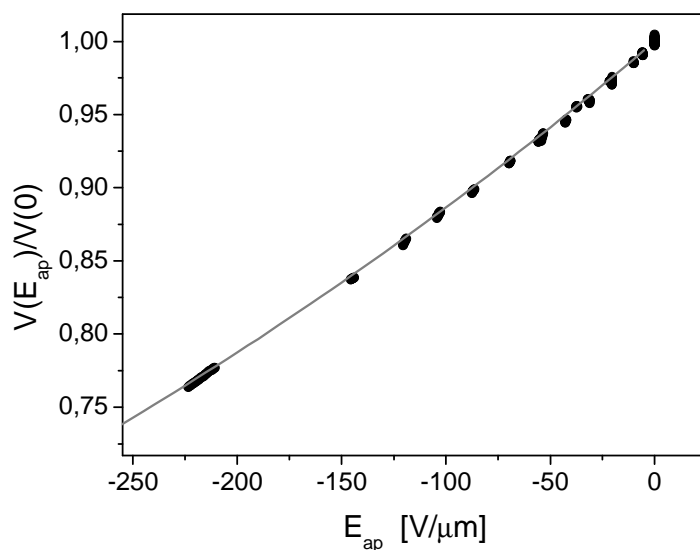


Figura 54: Amostra número 12. Atacada dia 20/10/2008. Temperatura média 21,40°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 40%. Os Pontos em forma de cruz são dados experimentais. A linha contínua representa a curva teórica. Estes dados servem como referência para a determinação dos parâmetros ajustáveis  $z$  e  $d$  da curva teórica.

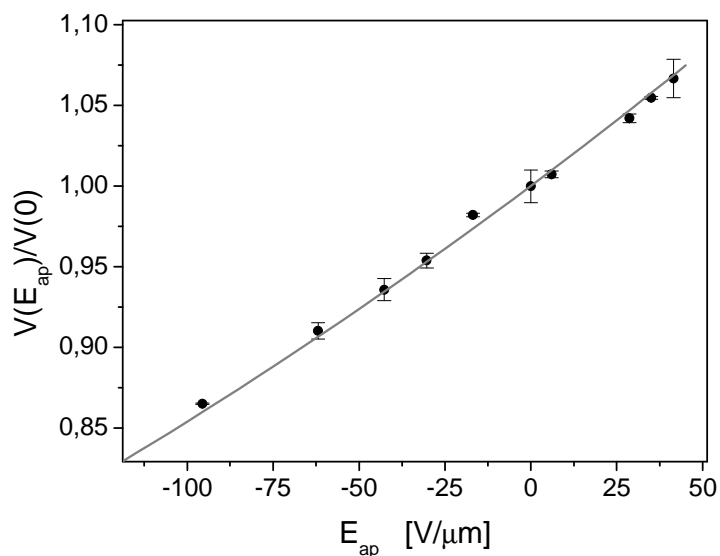


Figura 55: Amostra número 24. Atacada dia 31/05/2008. Temperatura média 17,42°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 21,33%. Curva com pontos discretos representa os dados experimentais. Curva do modelo teórico mostrada como linha contínua. Mesmo apresentando concentração e temperatura diferentes do experimento da Figura 54 os dados experimentais se ajustam à curva teórica de maneira satisfatória utilizando os mesmos valores de  $z$  e  $d$  determinados naquele experimento.

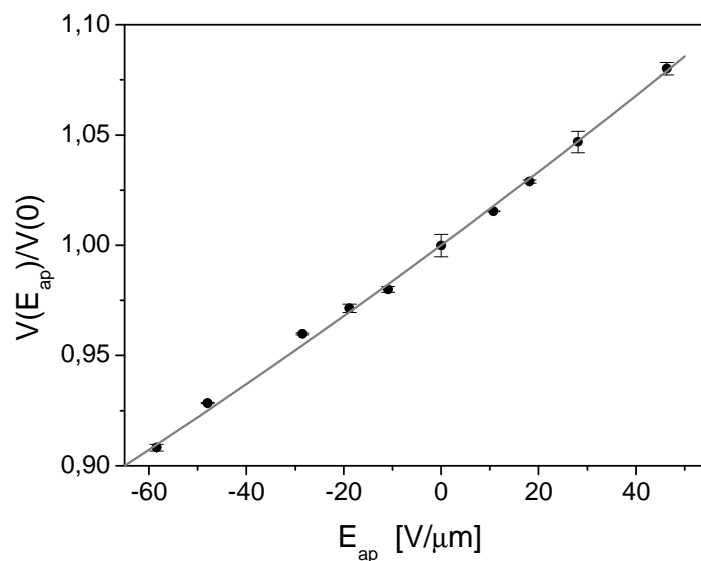


Figura 56: Amostra número 31. Atacada dia 13/11/2007. Temperatura média 23,80°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 21,33%. Curva com pontos discretos representa os dados experimentais. Curva do modelo teórico mostrada como linha contínua. A exemplo da Figura 55, mesmo com temperatura e concentração diferentes da medida utilizada como referência a curva teórica se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. Os parâmetros  $z$  e  $d$  também são mantidos iguais aos do experimento de referência para este experimento

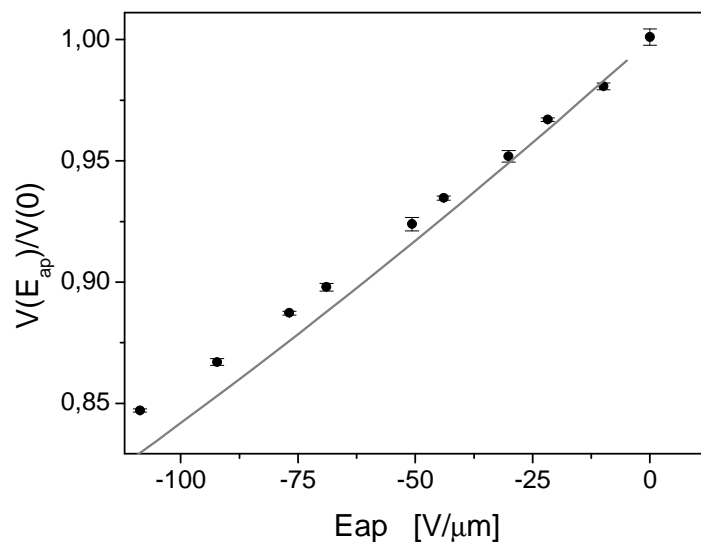
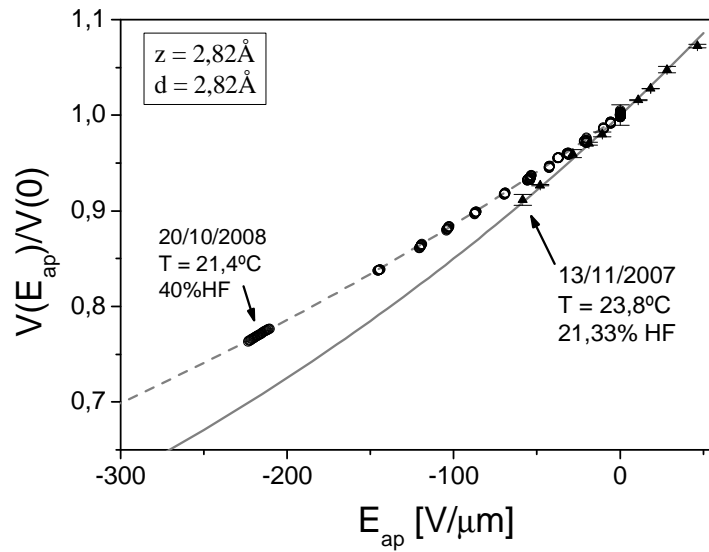


Figura 57: Amostra número 06. Atacada dia 09/10/2008. Temperatura média 20,70°C. Concentração da solução de HF em porcentagem de massa 18,06%. Amostra apresenta concentração de mais baixo valor. O gráfico apresenta um desvio entre a curva teórica e os dados experimentais. Provavelmente esta inconsistência acontece devido à imprecisão no cálculo do número de íons e da constante dielétrica da solução.

A Figura 58 mostra uma comparação entre as curvas do modelo teórico e os dados experimentais para dois experimentos que são realizados em condições distintas. Apesar da concentração e temperatura não ser a mesma para eles o modelo teórico se mostra satisfatoriamente coincidente com os dados obtidos. É plausível lembrar que para todas as curvas teóricas usamos os mesmos valores de  $z$  e  $d$ , como indicado na figura.



**Figura 58:** Comparação entre o modelo teórico e os dados experimentais para experimentos distintos. As linhas em cor clara representam as curvas teóricas. Os símbolos em cor escura representam os dados experimentais.

## 6. Conclusão e Trabalhos Futuros

Construímos um interferômetro para estudar as mudanças na velocidade de ataque da reação HF – Sílica em presença de campos elétricos. Realizamos as medidas utilizando amostras de sílica de aproximadamente 0,2mm de espessura. Conseguimos aplicar campos com valores altos o bastante para observar a região não linear daquela reação. Os experimentos foram realizados à diferentes temperaturas; e utilizamos várias concentrações de ácido. Desenvolvemos um software que realiza um sofisticado método de análise de dados, considerando informações espaciais e temporais.

A velocidade de ataque depende também da temperatura. Como a amostra se encontra sob alta tensão durante o experimento, desenvolvemos um termômetro dotado de uma isolamento elétrica através de um canal óptico de comunicação. A eletrônica é composta de dois módulos. O primeiro é composto de um sensor de temperatura e um dispositivo microcontrolado. Todo este módulo permanece em alta tensão. O segundo módulo recebe os sinais digitais do primeiro através do canal óptico e é ligado eletricamente ao computador.

Para determinar de modo preciso o campo elétrico aplicado na amostra, construímos um segundo interferômetro que mede a espessura das amostras com precisão de aproximadamente  $0,2\mu m$ . Antes de iniciar os experimentos de ataque, determinamos as espessuras das amostras que apresentam melhor qualidade dos padrões das franjas de interferência.

O modelo teórico desenvolvido na referência [5] foi testado para altos valores de campo elétrico. A idéia básica de que a orientação dos dipolos causa mudanças na taxa de ataque explica com razoável precisão o comportamento dos dados experimentais. Contudo detectamos um desvio entre experimento e teoria. A partir de alguns dados coletados a respeito do ácido pudemos propor alguns ajustes no modelo teórico. A velocidade de ataque parece variar de forma proporcional ao quadrado da concentração, o que dá a idéia de que o primeiro passo da reação envolve duas moléculas de HF simultaneamente. A condutividade da solução indica que a distância de penetração do campo no ácido é aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que foi proposto na referência[5]. Assim a dependência espacial do campo deve ser considerada no modelo. A não homogeneidade do campo causa ainda um aumento da concentração de HF na região próxima à amostra de sílica. Esta alteração na concentração também foi adicionada ao modelo.

Após as correções, o novo modelo teórico se ajustou de forma convincente aos dados experimentais. Um experimento foi utilizado para ajustar dois parâmetros do modelo. Utilizando os mesmos parâmetros, o modelo se ajusta aos dados experimentais realizados à diferentes temperaturas e concentrações do ácido.

Construímos um forno com temperatura estabilizada para realizar a polarização de amostras de sílica. Após a polarização de uma amostra, realizamos seu ataque químico e o valor do campo gravado foi determinado a partir dos dados coletados no ataque e do modelo teórico.

O método estudado pode oferecer novos recursos para estudar ácido fluorídrico em altas concentrações. Nestas condições, algumas propriedades deste ácido não são bem determinadas como número de íons e condutividade. O ácido fluorídrico pode também ser adicionado, em baixas concentrações, a outros tipos de ácido e utilizado como sonda para determinar suas propriedades.

## Apêndices

### Apêndice I Determinação do número de íons $F^-$ da solução de HF

Como se pode ver na equação (4.46) a profundidade de penetração do campo elétrico no ácido devido à quebra da blindagem trouxe novas complicações na determinação deste campo no local onde se encontra a molécula de HF responsável pelo ataque químico. Um parâmetro adicional que precisamos determinar agora é o número  $n$  de íons de  $F^-$  presentes na solução de HF. Estes dados não são bem conhecidos para concentrações altas como as utilizadas neste trabalho. A fim de estimar a quantidade de íons presentes na solução, realizamos um experimento para determinar a condutividade elétrica do ácido (seção 3.3). A partir da relação entre condutividade elétrica e concentração podemos determinar o número de íons utilizando a seguinte equação:

$$\sigma = \sum_i^N n_i z_i \lambda_i \quad (1.1)$$

Sendo  $\sigma [S m^{-1}]$  a condutividade da solução e  $n_i [mol L^{-1}]$ ,  $z_i$  e  $\lambda_i [S m^{-1} L mol^{-1}]$  a concentração de íons, o número de carga elementar líquida e a condutividade específica da  $i$ -ésima espécie respectivamente. O somatório é feito sobre o número de espécies presentes na solução.

A solução utilizada neste trabalho apresenta apenas duas espécies de portadores de carga ( $N = 2$ ) com carga elementar líquida unitária em cada um deles ( $z_1 = z_2 = 1$ ). Desta forma a equação (1.1) Toma a seguinte forma:

$$\sigma = n_+ \lambda_+ + n_- \lambda_- \quad (1.2)$$

Onde associamos o sinal positivo ao íon  $H^+$  e o negativo ao  $F^-$ . Consideramos também a hipótese que os dois íons apresentam a mesma concentração na solução ( $n_+ = n_- = n$ ). A condutividade específica da solução pode ser escrita como:  $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ , e para nosso caso, a equação (1.1) toma a simples forma:

$$\sigma = n\Lambda \quad (1.3)$$

A condutividade equivalente de um eletrolítico é um parâmetro que pode mudar com a temperatura, viscosidade do líquido, constante dielétrica e, claramente, com a própria concentração de íons. Uma teoria descrita por Fuoss-Onsager [48] - [51], prevê a relação

existente entre a condutividade específica e as grandezas mencionadas acima. Todavia estas correções deixam de ser totalmente confiáveis para concentrações tão altas como as utilizadas neste trabalho. Contudo estas correções foram empregadas para a determinação da condutividade específica da solução. Podemos verificar no gráfico da Figura 53 que os valores previstos teoricamente e os valores encontrados experimentalmente para concentrações muito diferentes daquela utilizada como referência na determinação das grandezas  $d$  e  $z$ , tiveram discrepância um pouco maior que as concentrações que mais se aproximam da concentração de referência. Boa parte desta discrepância pode ser atribuída à imprecisão na determinação da condutividade específica e conseqüentemente no número de íons presentes na solução.

Segundo a aproximação de Fuoss-Onsager a condutividade específica pode ser calculada por:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{n} + (E_1\Lambda^0 - 2E_2)n \ln(n) + Jn \quad (1.4)$$

Sendo, no nosso caso:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (1.5)$$

a condutividade específica de cada espécie em uma concentração infinitamente diluída. Os valores destas grandezas são tabelados na literatura [50] para uma dada temperatura. Os valores encontrados para 25°C são:

$$\lambda_+^{0(25)} = 34,965 \text{ S m}^{-1} \text{ L mol}^{-1} \quad (1.6)$$

e

$$\lambda_-^{0(25)} = 5,54 \text{ S m}^{-1} \text{ L mol}^{-1} \quad (1.7)$$

A primeira ação é determinar a correção de  $\Lambda^0$  com a temperatura [50]. Esta correção é dada por

$$\lambda_{\pm}^0 = \lambda_{\pm}^{0(25)} \left[ 1 + (f_{1\pm} \times \Delta T) + (f_{2\pm} \times \Delta T)^2 + (f_{3\pm} \times \Delta T)^3 \right] \quad (1.8)$$

Sendo  $\Delta T = T - 25K$  e os coeficientes  $f_{i\pm}$  têm valores mostrados na

Tabela 9.

Íon	Símbolo	$f_1$ [ $K^{-1}$ ]	$f_2$ [ $K^{-2}$ ]	$f_3$ [ $K^{-3}$ ]
$H^+$	(+)	$1,388 \times 10^{-2}$	$-3,152 \times 10^{-5}$	$-6,372 \times 10^{-7}$
$F^-$	(-)	$2,089 \times 10^{-2}$	0	0

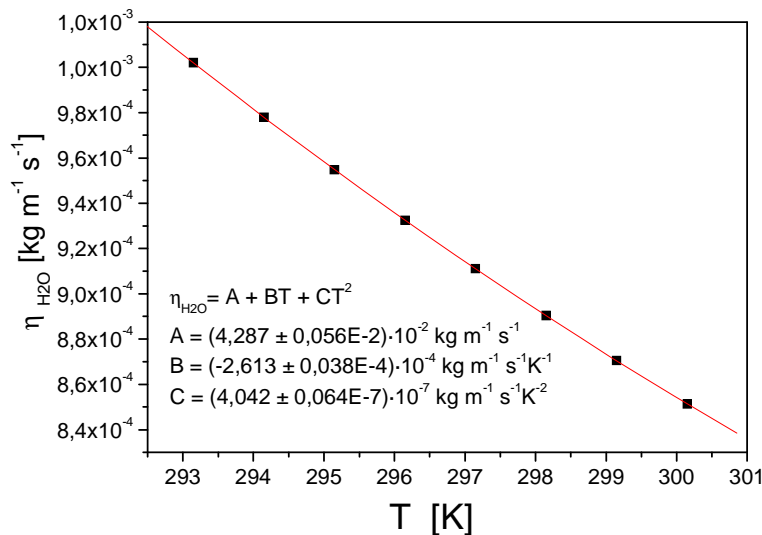
**Tabela 9: Coeficientes utilizados na correção das condutividades específicas com a temperatura**

Na equação (1.8) os valores de  $\lambda_{\pm}^0$  expressam boa aproximação para temperaturas de 0°C a 35°C.

Na equação (1.4) os coeficientes são dados por:

$$S = \sqrt{\frac{2N}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HF} kT}} \times \frac{z^3 e^2}{3\pi} \times \left[ \frac{F}{\eta} + \frac{e\Lambda^0}{8\varepsilon_0 \varepsilon_{HF} kT (1 + \sqrt{1/2})} \right] \quad (1.9)$$

Em que  $N = 6,0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  é o número de Avogadro;  $\varepsilon_0 = 8,85418782 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$  é a permissividade elétrica do vácuo;  $\varepsilon_{HF}$  é constante dielétrica do ácido fluorídrico;  $k = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura absoluta;  $z = 1$  (para o caso deste trabalho) é o número de carga elementar líquida de cada espécie de íon;  $e = 1,60217646 \times 10^{-19} \text{ C}$  é a carga elementar;  $F = 96\,485,3415 \text{ As mol}^{-1}$  é a constante de Faraday;  $\eta$  é viscosidade da solução. Como descrito na seção 4.4, a constante dielétrica do HF foi determinada para cada experimento. Utilizamos a mesma relação entre a viscosidade da água e a temperatura para determinar a viscosidade da solução de HF. Esta relação é mostrada no gráfico abaixo [52] - [53].



**Figura 59:** Variação da viscosidade da água com a temperatura. O ajuste de segunda ordem foi utilizado para determinar a viscosidade da solução de HF para cada experimento.

O coeficiente  $E_1$  da equação (1.4) é dado por:



$$E_1 = \frac{N(ze)^6}{3\pi^2 (4\epsilon_0\epsilon_{HF}KT)^3} \quad (1.10)$$

Enquanto o coeficiente  $2E_2$  é representado por:

$$2E_2 = \frac{NFz^6 e^5}{48\pi^2 \eta (\epsilon_0\epsilon_{HF}KT)^2} \quad (1.11)$$

Finalmente o coeficiente  $J$ , vale:

$$J = 0,4582z^6 [h(b) + \ln \text{\AA} + \ln z - 0,0941] \Lambda^0 + [15,48z^2 + 18,15z^4 \text{\AA} - 17,66z^6 (\ln_e \text{\AA} + \ln_e z)] \quad (1.12)$$

Onde:

$$\sigma_1 = 0,4582z^6 [h(b) + \ln \text{\AA} + \ln z - 0,0941] \quad (1.13)$$

$$\sigma_2 = 15,48z^2 + 18,15z^4 \text{\AA} - 17,66z^6 [\ln_e \text{\AA} + \ln_e z] \quad (1.14)$$

$$h(b) = \frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} \quad (1.15)$$

$$b = 7,135 \times 10^{-10} m \times \frac{z^2}{\text{\AA}}$$

Sendo  $\text{\AA} \approx 3\text{\AA}$  a distância mínima aproximação entre os íons e as moléculas ou outros íons característica do meio (*distance of closest approach*) [54].

A partir das equações (1.4) a (1.15) podemos determinar o valor da condutividade específica ( $\Lambda$ ) para cada experimento. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da solução de HF foi determinada experimentalmente em função da concentração como descrito na seção 3.3. Empregando os resultados referidos naquela seção e os valores da condutividade específica na equação (1.3), podemos determinar o número ( $n$ ) de íons  $F^-$  presentes no ácido. Tabela 10 mostra os valores de  $n$  para cada ataque químico realizado.

Data	# da Amostra	C [molL <sup>-1</sup> ]	n [m <sup>-3</sup> ]
29/08/2007	22	11,40 ± 3,8%	5,52385 × 10 <sup>26</sup>
13/11/2007	31	11,40 ± 3,8%	5,60827 × 10 <sup>26</sup>
22/04/2008	37	11,40 ± 1,3%	5,55534 × 10 <sup>26</sup>
13/05/2008	24	11,40 ± 1,3%	6,23657 × 10 <sup>26</sup>
09/10/2008	6	9,48 ± 1,6%	4,98970 × 10 <sup>26</sup>
20/10/2008	12	22,793	9,75844 × 10 <sup>26</sup>

**Tabela 10:** Numero de íons  $F^-$  presentes na solução de HF para cada experimento realizado.

## Apêndice II Integração numérica

No capítulo 1 descrevemos alguns ajustes realizados no modelo teórico desenvolvido no trabalho da referência [5]. Vimos na seção 4-92 que uma das correções realizadas no modelo foi a interação entre duas moléculas de HF que participam da reação  $HF - SiO_2$ . O termo que representa esta energia de interação foi incluído no fator de Boltzmann da equação (4.5). Com isso surgiu a necessidade de desenvolvermos um software que realiza a integração da equação (4.23) utilizando métodos numéricos. A integral foi resolvida segundo a teoria a seguir:

Consideremos um conjunto de três pontos  $x_i$  ( $i=0,1,2$ ) e os valores a eles correlacionados  $f(x_i)$ . Podemos determinar uma função de ajuste  $g(x)$  tal que  $f(x_i) = g(x_i)$  dada pelo seguinte polinômio.

$$g(x_i) = \sum_{k=0}^2 A_k x_i^k \quad (2.1)$$

Se considerarmos os intervalos  $x_i - x_{i-1} = \varepsilon$  podemos escrever:  $(x_i - x_0) = i\varepsilon$ , e determinar os coeficientes da equação (2.1) resolvendo a seguinte equação matricial:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 \\ 1 & 2\varepsilon & 4\varepsilon^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(0) \\ g(\varepsilon) \\ g(2\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Obtendo:

$$\begin{aligned} A_0 &= g(0) \\ A_1 &= \frac{-3g(0) + 4g(\varepsilon) - 2g(2\varepsilon)}{2\varepsilon} \\ A_2 &= \frac{g(0) - 2g(\varepsilon) + g(2\varepsilon)}{2\varepsilon^2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Integrando a função  $g(x)$  no intervalo de 0 a  $2\varepsilon$  e substituindo os valores de (2.3), temos:

$$\int_0^{2\varepsilon} dx \sum_{k=0}^2 A_k x^k = 2A_0\varepsilon + 2A_1\varepsilon^2 + \frac{8}{3}A_2\varepsilon^3 = \frac{1}{3}\varepsilon \{g(0) + g(2\varepsilon) + 4g(\varepsilon)\} \quad (2.4)$$

Se extrapolarmos o resultado acima para  $(i=0,1,\dots,N)$  e tomarmos os limites da integração de  $x_0$  a  $x_N$  percebemos que a ultima parcela entre chaves é contada duas vezes para os valores pares do índice  $N$ . Assim devemos dividir esta contribuição ao meio:

$$I = \int_{x_0}^{x_N} dx \sum_{k=0}^2 A_k x^k = \frac{1}{3}\varepsilon \left\{ g(x_0) + g(x_N) + 4 \sum_{i=1,3,5\dots}^{N-2} g(x_0 + i\varepsilon) + 2 \sum_{i=2,4,6\dots}^{N-1} g(x_0 + i\varepsilon) \right\} \quad (2.5)$$

$$= \frac{x_N - x_0}{3N} \left\{ g(x_0) + g(x_N) + 4 \sum_{i=1,3,5\dots}^{N-2} g(x_0 + i\varepsilon) + 2 \sum_{i=2,4,6\dots}^{N-1} g(x_0 + i\varepsilon) \right\}$$

$$\text{Com } \varepsilon = \frac{x_N - x_0}{N}$$

Como o integrando da equação (4.23) é função de quatro parâmetros  $(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$  a integral foi resolvida executando-se individualmente, para cada variável, a rotina de integração do software. Assim o resultado é obtido após quatro passos:

$$\begin{aligned} 1^\circ) \Phi_2(\theta_1, \theta_2, \varphi_1) &= \int_{\varphi_2} f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2) d\varphi_2 \\ 2^\circ) \Phi_1(\theta_1, \theta_2) &= \int_{\varphi_1} \Phi_2(\theta_1, \theta_2, \varphi_1) d\varphi_1 \\ 3^\circ) \Theta_2(\theta_1) &= \int_{\theta_2} \Phi_1(\theta_1, \theta_2) d\theta_2 \\ 4^\circ) \Theta_1 &= \int_{\theta_1} \Theta_2(\theta_1) d\theta_1 = \int \int \int \int f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2) d\varphi_2 d\varphi_1 d\theta_2 d\theta_1 \end{aligned} \quad (2.6)$$

A fim de verificarmos a precisão dos resultados fornecidos pelo sistema, realizamos a integração de uma função conhecida e comparamos o valor obtido pelo programa com o valor real da expressão. O erro relativo apresentado pelo sistema foi da ordem de  $\sim 10^{-7}$ .

Antes de determinar a integral o programa realiza o cálculo do valor do campo  $E(z)$  dada pela expressão (4.44) que representa o campo efetivo no local onde está a molécula que participa da reação química. Este valor do campo é obtido sem desprezar a contribuição da parcela que envolve o logaritmo da equação (4.40). Como podemos perceber pelas equações (4.42) a (4.44) campo  $E(z)$  depende do número de íons de flúor ( $n$ ), da constante

dielétrica do ácido ( $\epsilon_{HF}$ ), da temperatura ( $T$ ), da espessura do vidro ( $l$ ) e da constante dielétrica do vidro ( $\epsilon_{vidro}$ ). Com exceção deste último, todos os parâmetros foram obtidos, de modo experimental ou calculados teoricamente, de forma exclusiva para cada experimento. O número de íons presentes na solução foi determinado conforme os procedimentos descritos no Apêndice I. O valor da constante dielétrica do ácido foi calculada de acordo com a equação (4.47). A temperatura foi medida experimentalmente durante o ataque, a espessura da amostra de sílica foi determinada segundo a seção 2.4.3. A permissividade elétrica do vidro foi retirada da literatura ( $\epsilon_{vidro} = 3,45315 \times 10^{-11} \text{AsV}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) [55].

Uma vez determinado o campo elétrico, o sistema calcula o numerador e denominador da equação (4.23) realizando os passos descritos na expressão (2.6).

Para finalizar o cálculo da velocidade relativa o resultado obtido é multiplicado com o quadrado do termo entre parênteses da equação (4.53).

Antes de realizar todo este procedimento os parâmetros eram informados ao sistema. A tela do software é mostrada na Figura 60.

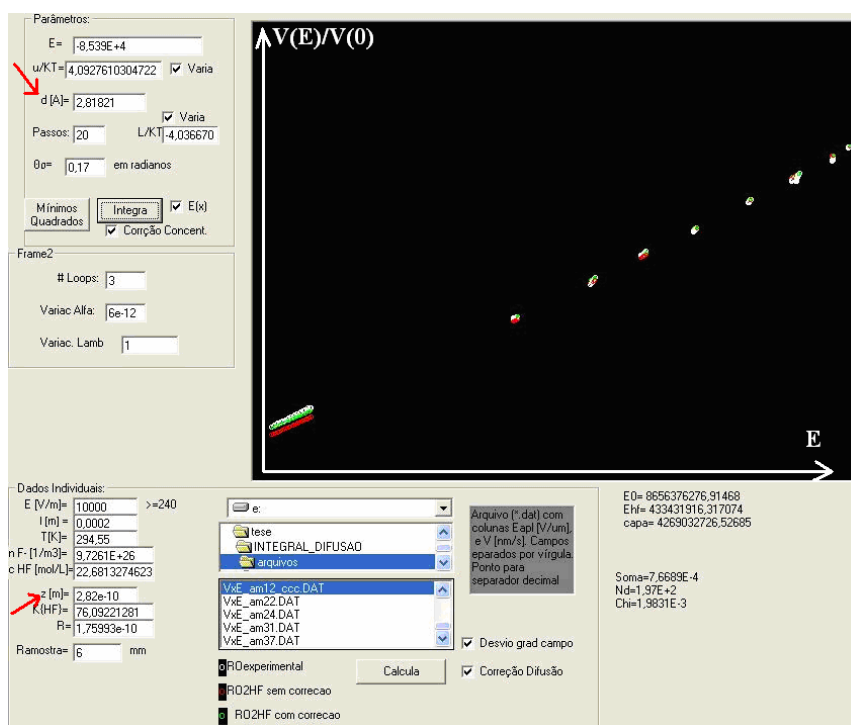


Figura 60: Tela do sistema de integração numérica. Os parâmetros  $d$  e  $z$  estão destacados pelas setas vermelhas. Pontos brancos representam os valores experimentais, pontos vermelhos representam a curva teórica sem considerar a interação entre as duas moléculas de HF e a correção devido a mudança na concentração causada pelo campo heterogêneo. Curva verde inclui somente a correção devido à concentração.

Após a determinação da curva teórica o sistema calcula o desvio padrão ( $\sigma$ ) dado por:

$$\sigma^2 = \frac{\sum [f(x_i) - y_i]^2}{n - p} \quad (2.7)$$

Onde  $f(x_i)$  e  $y_i$  representam a o valor da velocidade relativa obtida através do modelo teórico e o ponto experimental respectivamente,  $n$  é o número de pontos e  $p = 2$  (para este trabalho) é o número de parâmetros ajustáveis.

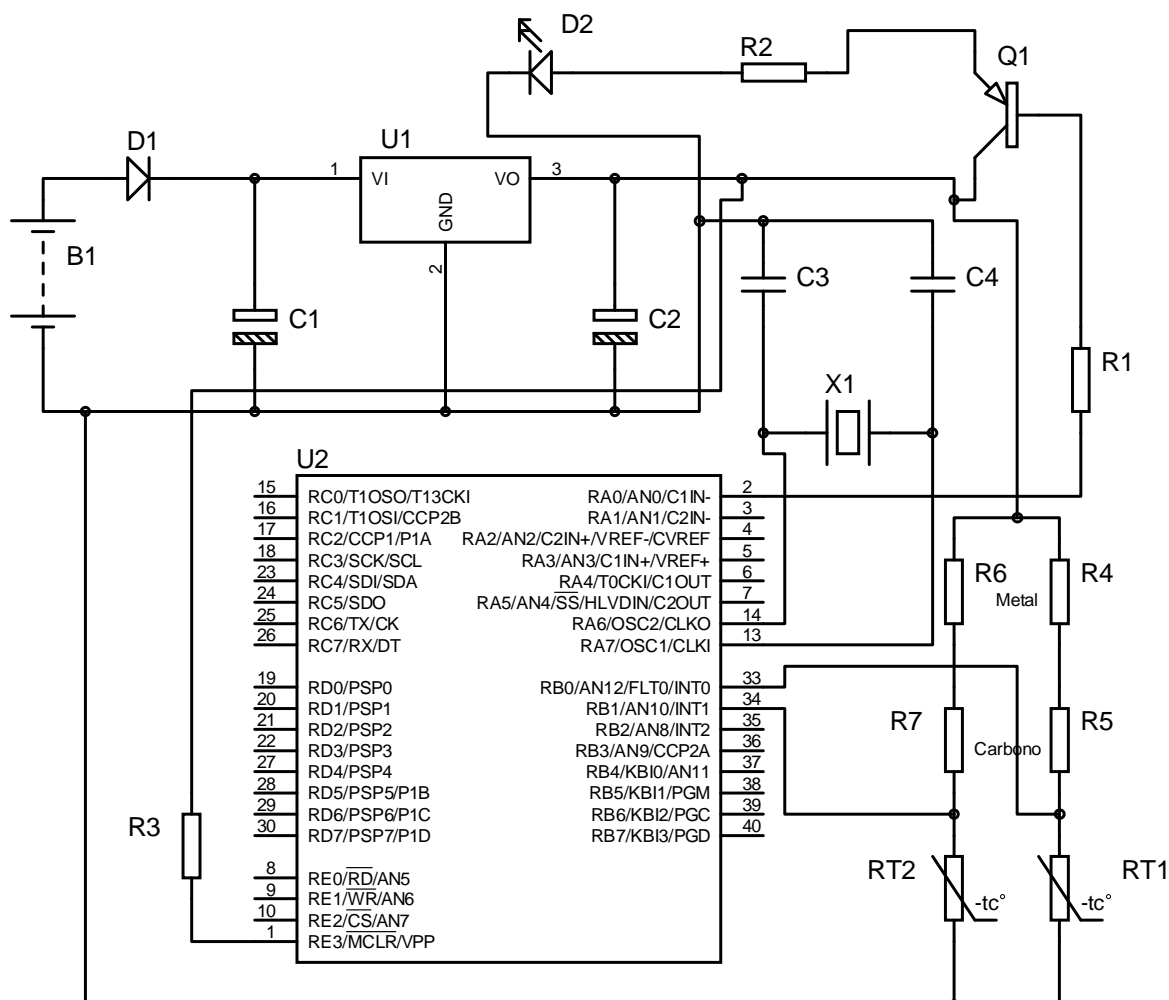
O experimento realizado no dia 20/10/2008 foi eleito como referência para a determinação dos valores adequados dos parâmetros ajustáveis ( $z$  e  $d$ ). Realizamos sistematicamente diversos cálculos alterando estes valores até conseguirmos um valor mínimo para  $\sigma$ . Valores característicos encontrados foram da ordem de  $\sigma \sim 10^{-3}$ . A Tabela 11 mostra a relação destes valores com os experimentos. Para todos os experimentos foram usados os mesmos valores de ( $z$  e  $d$ ) dados pela (4.54).

Data	Nº da Amostra	$\sigma \times 10^3$
13/11/2007	31	3,6065
22/04/2008	37	3,6100
13/05/2008	24	5,6173
09/10/2008	06	9,8484
20/10/2008	12	1,9831

**Tabela 11 Valores de  $\sigma$  para os cinco últimos experimentos**

## Apêndice III Esquemas eletrônicos

### Termômetro micro-controlado com isolação óptica – módulo do sensor



**Figura 61:** Esquema eletrônico do módulo I do termômetro utilizado para medidas de temperatura da amostra de sílica durante o ataque. Todo o circuito é acondicionado em uma caixa metálica. O sistema é mantido no mesmo potencial elétrico do eletrodo superior (fuligem), que pode chegar a 20kV. A comunicação com o computador de aquisição de dados é realizada de modo óptico através do LED D2 que aciona o foto-transistor Q1 da Figura 62. Este procedimento proporciona um isolamento elétrico entre este circuito e o microcomputador. O sensor de temperatura (termistor RT1) é ligado ao circuito por um cabo coaxial cuja malha é mantida no mesmo potencial da caixa metálica que blinda o circuito. O programa instalado no CI U2 está descrito no Apêndice IV.

Resistores (1/4)W	
R1,R3	1k
R2	120R
R4,R6	27K (metal)
R5,R7	15k (carbono)
Capacitores Eletrolíticos	
C1	0,22 $\mu$ F
C2	0,1 $\mu$ F
Capacitores de Cerâmica	
C3,C4	15pF
Diodos	
D1	1N4148
D2	LED 2V
Cristal de Quartzo	
X1	4MHz
Circuitos Integrados	
U1	LM7805
U2	Microcontrolador PIC18F4523
Sensores de temperatura NTC (Termistores)	
RT1	30k $\Omega$ (25 $^{\circ}$ C) – canal 1
RT2	30k $\Omega$ (25 $^{\circ}$ C) – canal 2
Bateria de Alimentação	
B1	9V DC

**Tabela 12: Relação dos componentes eletrônicos do esquema da Figura 61. A alimentação do CI U2: VDD: pinos 11 e 32 (conectados ao pino VO do regulador U1). VSS: pinos 12 e 31 (conectados ao pino GND do regulador U1. [ terra ])**

## Termômetro micro-controlado com isolação óptica – módulo do microcomputador

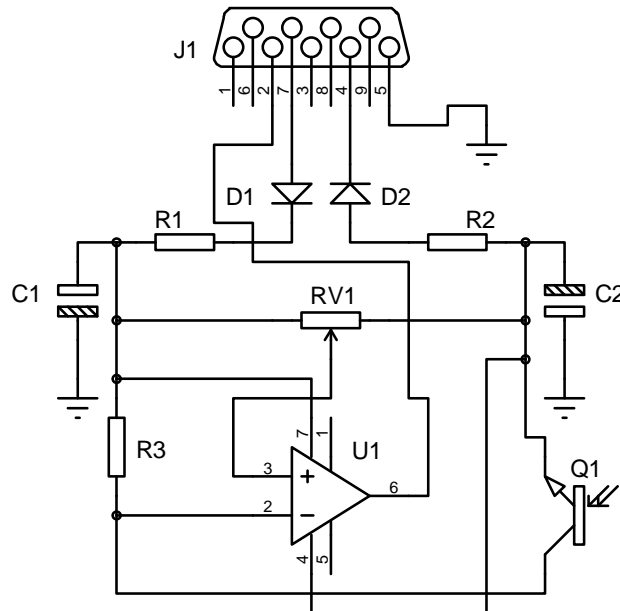


Figura 62:Esquema eletrônico do módulo II do termômetro utilizado para medir temperatura da amostra de sílica durante o ataque. Este módulo permanece conectado ao microcomputador de aquisição de dados. A comunicação com o sensor de temperatura se dá de maneira óptica. O LED D2 da Figura 61 aciona o foto-transistor Q1. Um comparador de tensão transforma o sinal TTL em RS232 e o envia à porta serial do micro através do conector J1. O software, descrito no Apêndice IV, realiza a leitura do sinal digital e converte o valor em temperatura.

Conectores	
J1	Conector DB9 (RS- 232)
Diodos	
D1,D2	1N4148
Resistores	
R1,R2	330R ; 1/4W
RV1	50K
R3	180k ; 1/4W
Capacitores Eletrolíticos	
C1,C2	1000uF
Circuito Integrado	
U1	LF356
Foto transistor	
Q1	TIL78

Tabela 13: relação dos componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 62.



## Estabilizador de temperatura do polarizador eletrotérmico

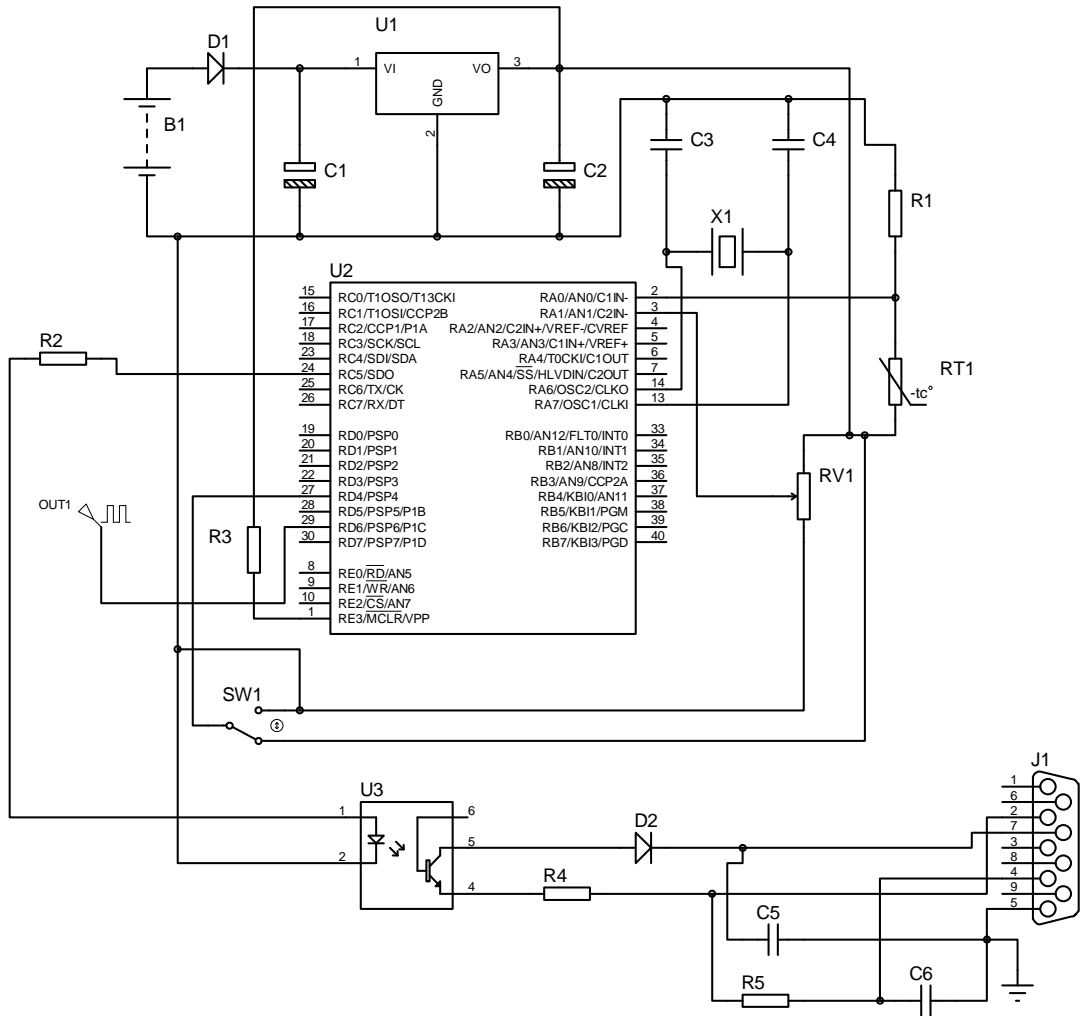
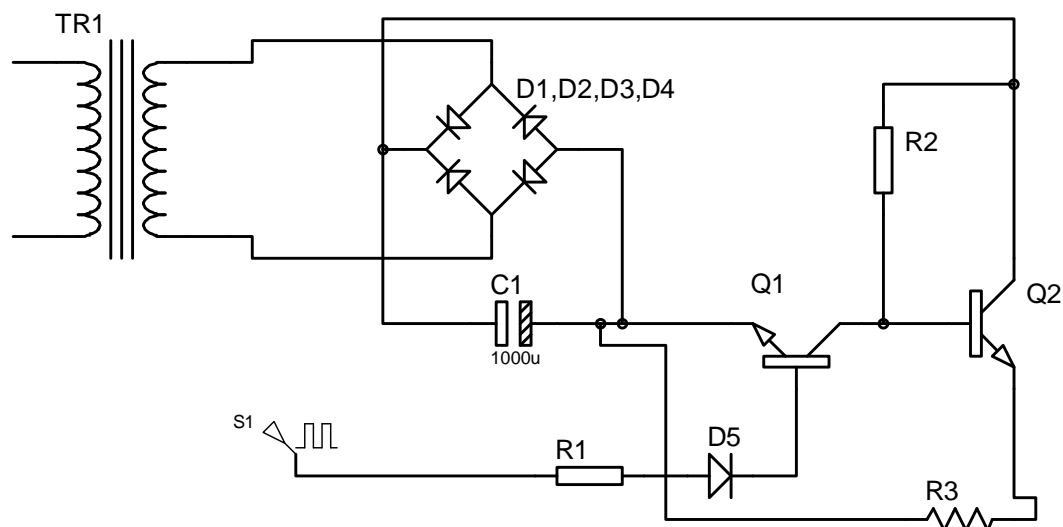


Figura 63: Controlador de temperatura do forno para polarização eletrotérmica. A temperatura lida pelo sensor RT1 é comparada com um valor desejado ajustado no potenciômetro RV1. A partir da diferença entre os dois valores o micro-processador decide a largura dos pulsos do sinal PWM de modo que a temperatura do forno se mantenha próxima a temperatura desejada. O sinal PWM é enviado através da porta 29 para a entrada S1 da Figura 64.

Resistores (1/4W)	
R1,R4	100R
R2	470R
R3	1k
R5	1k5
Capacitores Eletrolíticos	
C1	0,22 $\mu$ F
C2	0,11 $\mu$ F
Capacitores de cerâmica	
C3,C4	15pF
Capacitores Eletrolíticos	
C5,C6	470nF
Diodos	
D1,D2	1N4148
Cristal de quartzo	
X1	4MHz
Termistor	
RT1	NTC 30k $\Omega$ (25°C)
Potenciômetro	
RV1	10K linear multivolas
Circuitos integrados	
U1	Regulador LM7805
U2	Microprocessador PIC18F4520
U3	Isolador óptico 4N25
Diversos	
SW1	Interruptor de alavanca 3 terminais
J1	Conector DB9 (RS232)
OUT1	Saída do sinal PWM
B1	Alimentação DC 9V

**Tabela 14:**relação de componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 63.A alimentação do CI U2: VDD: pinos 11 e 32 (conectados ao pino VO do regulador U1). VSS: pinos 12 e 31 (conectados ao pino GND do regulador U1. [ terra ]).

## Acionamento do forno do polarizador eletrotérmico



**Figura 64:** Esquema eletrônico do módulo de potência do acionador do forno para polarização eletrotérmica. A primária do transformador TR1 é alimentada com uma tensão 127V e fornece 50V para o circuito. O sinal de entrada S1 é recebido do micro-processador U2 da Figura 63.

Transformador	
TR1	110V-50V (6A)
Capacitor	
C1	5000 $\mu$ F
Diodos	
D1,D2,D3,D4	6A10
D5	1N4148
Resistores	
R1	260R
R2	10k
R3	Forno
Transistores	
Q1	BC546
Q2	TIP100
Diversos	
S1	Entrada de sinal PWM (sinal oriundo do microcontrolador)

**Tabela 15:** relação dos componentes eletrônicos utilizados no esquema da Figura 64.

## Apêndice IV - Programas fonte

### Acionamento do forno polarizador

```
#include <18F4520.h>
#device adc=10

#FUSES NOWDT           //No Watch Dog Timer
#FUSES WDT128          //Watch Dog Timer uses 1:128 Postscale
#FUSES XT              //Crystal osc <= 4mhz
#FUSES NOPROTECT      //Code not protected from reading
#FUSES BROWNOUT        //Reset when brownout detected
#FUSES BORV25          //Brownout reset at 2.5V
#FUSES NOPUT          //No Power Up Timer
#FUSES NOCPD           //No EE protection
#FUSES STVREN          //Stack full/underflow will cause reset
#FUSES NODEBUG         //No Debug mode for ICD
#FUSES LVP             //Low Voltage Programming on B3(PIC16) or
B5(PIC18)
#FUSES NOWRT           //Program memory not write protected
#FUSES NOWRTD          //Data EEPROM not write protected
#FUSES IESO           //Internal External Switch Over mode enabled
#FUSES FCMEN           //Fail-safe clock monitor enabled
#FUSES PBAEN          //PORTB pins are configured as analog
input channels on RESET
#FUSES NOWRTC          //configuration not registers write
protected
#FUSES NOWRTB          //Boot block not write protected
#FUSES NOEBTR          //Memory not protected from table reads
#FUSES NOEBTRB         //Boot block not protected from table reads
#FUSES NOCPB           //No Boot Block code protection
#FUSES LPT1OSC         //Timer1 configured for low-power
operation
#FUSES MCLR           //Master Clear pin enabled
#FUSES NOXINST         //Extended set extension and Indexed
Addressing mode disabled (Legacy mode)

#use delay(clock=4000000)
#use
rs232(baud=9600,parity=N,xmit=PIN_C5,rcv=PIN_C7,bits=8,INVERT)

#include <math.h>

void pulso(int16 per, int16 tl, int16 np) //per -> periodo da modulação
ms::; tl->tempo ligado em ms ::: np->numero de pulsos
{
    int16 wnp;
    int16 td;
    if(tl>per){tl=per;}
    td=per-tl;
```

```
for(wnp=1; wnp<=np; wnp++)
{
    if(tl>0){output_low(PIN_D6);} //liga potencia
    delay_ms(tl);
    if(tl<per ){output_high(PIN_D6);} //desliga potencia
    delay_ms(td);
}
}
void main()
{
    int16 dado;
    int i;
    setup_adc_ports(AN0_TO_AN4|VSS_VDD);
    setup_adc(ADC_CLOCK_DIV_8|ADC_TAD_MUL_8);
    setup_psp(PSP_DISABLED);
    setup_spi(FALSE);
    setup_wdt(WDT_OFF);
    setup_timer_0(RTCC_INTERNAL);
    setup_timer_1(T1_DISABLED);
    setup_timer_2(T2_DISABLED,0,1);
    setup_comparator(NC_NC_NC_NC);
    setup_vref(FALSE);
    setup_oscillator(False);

    // TODO: USER CODE!!
    set_adc_channel(0);
    delay_us(10);
    for(i=1;i<3;i++)
    {
        output_high(PIN_B2);
        delay_ms(100);
        output_low(PIN_B2);
        delay_ms(100);
        output_high(PIN_D6);
        delay_ms(100);
        output_low(PIN_D6);
        delay_ms(100);
    }
    //if(input(PIN_D4)==1) //CONTROLA FORNO
    if(input(PIN_D4)==1 || input(PIN_D4)==0) //CONTROLA FORNO
    {
        int wtl;
        int mostra_T;
        float temp;
        float t_des;
        float tlc;
        int16 conta;
        mostra_T=0;
        conta=0;
        set_adc_channel(1);
        delay_us(10);
        // t_des=(0.156*read_adc()+160;
        t_des=(0.04889*read_adc()+250;
        delay_us(10);
        printf("D%05.1f",t_des);
```

```

while(true)
{
    set_adc_channel(0);
    delay_us(10);
    dado=0;
    for(i=1; i<=16;i++)
    {
        dado+=read_adc();
        delay_us(10);
    }
    if (dado < 11440){temp = 33 + (0.04198 * dado) -
(4.9664505373E-06 *pow(dado,2)) + ( 2.63641518856E-10 *
pow(dado,3));}
    else {temp = 659.06 - (0.092161 * dado) + (0.0000049795124
*pow(dado,2));}
    if(mostra_T==10)
    {
        mostra_T=0;
        printf("%06Lu",dado);
    }
    mostra_T++;
    if(input(PIN_D4)==0)//escolher temperatura desejada
    {
        set_adc_channel(1);
        delay_us(10);
        // t_des=(0.156*read_adc()+160;
        t_des=(0.04889*read_adc()+250;
        delay_us(10);
        if(mostra_T==10)
        {
            //printf("A%05LuB%05Lu",canal1,canal2);
            printf("D%05.1f",t_des);
        }
    }
    if(temp<=t_des-10 )
    {
        output_low(PIN_D6); //liga potencia
        continue;
    }
    else if(temp>=t_des+10 )
    {
        output_high(PIN_D6); //desliga potencia
        continue;
    }
    else if(temp>t_des-10 && temp<t_des+10)
    {
        tlc=(100/20)*((t_des+10)-temp);
        wtl=tlc;
        pulso(100, wtl, 1);
    }
}
}
if(1==2)

```

```

// if(input(PIN_D4)==0 ) //CALIBRA TERMOMETRO
{
    set_adc_channel(0);
    delay_us(10);
    while(true)
    {
        dado=0;
        for(i=1; i<=16;i++)
        {
            dado+=read_adc();
            delay_us(10);
        }
        printf("%06Lu",dado);
        delay_ms(1000);
    }
}
}
}

```

## Termômetro

```

#include <18F4423.h>
#define adc=12

#FUSES NOWDT //No Watch Dog Timer
#FUSES WDT128 //Watch Dog Timer uses 1:128 Postscale
#FUSES XT //Crystal osc <= 4mhz
#FUSES NOPROTECT //Code not protected from reading
#FUSES BROWNOUT //Reset when brownout detected
#FUSES BORV21 //Brownout reset at 2.1V
#FUSES NOPUT //No Power Up Timer
#FUSES NOCPD //No EE protection
#FUSES STVREN //Stack full/underflow will cause reset
#FUSES NODEBUG //No Debug mode for ICD
#FUSES LVP //Low Voltage Programming on B3(PIC16) or
B5(PIC18)
#FUSES NOWRT //Program memory not write protected
#FUSES NOWRTD //Data EEPROM not write protected
#FUSES IESO //Internal External Switch Over mode enabled
#FUSES FCMEN //Fail-safe clock monitor enabled
#FUSES PBAEN //PORTB pins are configured as analog
input channels on RESET
#FUSES BBSIZAK //4K words Boot Block size
#FUSES NOWRTC //configuration not registers write
protected
#FUSES NOWRTB //Boot block not write protected
#FUSES NOEBTR //Memory not protected from table reads
#FUSES NOEBTRB //Boot block not protected from table reads
#FUSES NOCPB //No Boot Block code protection

```

```

#FUSES LPT1OSC          //Timer1 configured for low-power
operation
#FUSES MCLR             //Master Clear pin enabled
#FUSES NOXINST         //Extended set extension and Indexed
Addressing mode disabled (Legacy mode)

#use delay(clock=4000000)

void main()
{
int32 canal1;
//int32 canal2;
int i;
setup_adc_ports(ALL_ANALOG|VSS_VDD);
setup_adc(ADC_CLOCK_DIV_8|ADC_TAD_MUL_8);
setup_spi(FALSE);
setup_wdt(WDT_OFF);
setup_timer_0(RTCC_INTERNAL);
setup_timer_1(T1_DISABLED);
setup_timer_2(T2_DISABLED,0,1);
setup_timer_3(T3_DISABLED|T3_DIV_BY_1);
setup_comparator(NC_NC_NC_NC);
setup_vref(FALSE);
setup_low_volt_detect(FALSE);
setup_oscillator(False);
#use
rs232(baud=9600,parity=N,xmit=PIN_A0,rcv=PIN_C7,bits=8,invert)
// TODO: USER CODE!!
set_adc_channel(10);
delay_us(10);
while(true)
{

//CANAL A (0U 1)
canal1=0;
for(i=1; i<=4;i++)
{
canal1+=read_adc();
delay_us(10);
}
//canal B (ou 2)
// set_adc_channel(12);
// delay_us(10);
// canal2=0;
// for(i=1; i<=32;i++)
// {
// canal2+=read_adc();
// delay_us(10);
// }
// printf("A%05LuB%05Lu",canal1,canal2);
printf("%05Lu",canal1);
delay_ms(1000);
}
}

```

## Aquisição de dados - Polarizador eletrotérmico

```

Dim ti, ta As Long
Dim C As Long
Dim cont, grava As Integer
Dim tv As Long
Dim tempo() As String
Dim tmp As Integer
Dim sData As String
Dim wData, temp, mult As Double
Private Declare Function getTime Lib "winmm.dll" () As Long
Function lemult()
'configura para leitura de resistencia 2 fios
'Agt3494A1.Output "Conf:RES"
'configura para leitura de resistencia 4 fios
'Agt3494A1.Output "Conf:FRES"
'configura para leitura de voltagem
'Agt3494A1.Output "Conf:Volt:DC"

Dim reading As Double
With Agt3494A1
delay 20
.Output "Read?"
.Enter reading
End With

'configura para leitura de resistencia 2 fios
'Agt3494A1.Output "Conf:RES"

mult = reading
End Function

Private Sub am_Click()
If am.Value = 1 Then
Agt3494A1.Output "Syst:Rem"
Timer1.Enabled = True
gravar.Enabled = True
parar.Enabled = False
Else
Agt3494A1.Output "Syst:Loc"
Timer1.Enabled = False
gravar.Enabled = False
parar.Enabled = True
End If

End Sub

Private Sub ap_Click()
If ap.Value = 1 Then

```

```

    MSComm1.PortOpen = True
Else
    MSComm1.PortOpen = False
End If
End Sub

Private Sub arq_Change()
If Len(arq.Text) > 2 Then
    ini.Enabled = True
Else
    ini.Enabled = False
End If
End Sub

Private Sub Command1_Click()
End
End Sub

Private Sub Command2_Click()
On Error Resume Next
Timer1.Interval = CDb1(iam.Text)
End Sub

Private Sub Form_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
If KeyCode = 38 Then
    T.Text = CDb1(T.Text) + 1
ElseIf KeyCode = 40 Then
    T.Text = CDb1(T.Text) - 1
ElseIf KeyCode = 13 Then
' Open arq.Text & ".dat" For Append As 1
' Write #1, CInt(sData), CDb1(T.Text), timeGetTime() - ti
' Close #1
End If
End Sub

Private Sub Form_Load()
cont = 0
grava = 0
ti = timeGetTime()
End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
On Error Resume Next
MSComm1.PortOpen = False
On Error Resume Next
Close #1
End Sub

Private Sub gravar_Click()
gravar.Enabled = False
parar.Enabled = True
grava = 1

End Sub

```

```

Private Sub ini_Click()
cont = 1
ini.Enabled = False
par.Enabled = True
ti = timeGetTime()
'msg.Caption = "Inicio: " & timeGetTime() - ti & "ms"

'ReDim tempo(1 To 1)
tv = 0
End Sub

Private Sub MSComm1_OnComm()
If MSComm1.CommEvent = comEvReceive Then
    sData = MSComm1.Input
    pic.Caption = sData
    pic.Refresh
    If Mid(sData, 1, 1) <<> "D" Then
        If IsNumeric(sData) Then
            wData = CLng(sData)
            If wData < 11440 Then temp = 33 + 0.04198 * wData -
4.9664505373E-06 * wData ^ 2 + 2.63641518856E-10 * wData ^ 3
            If wData >= 11440 Then temp = 659.06 - 0.092161 * wData +
4.97951243862E-06 * wData ^ 2
            End If

            msg.Caption = Format(temp, "0.000")
            msg.Refresh
            l.Caption = Format((timeGetTime() - ti) / 1000, "0.00")
            l.Refresh
            If cont >= 1 Then
                If cont = 1 Then Open arq.Text & ".dat" For Append As 1
                cont = 2
                Write #1, (timeGetTime() - ti) / 60000, wData, temp
                'Close #1
            End If
        Else
            td.Caption = CDb1(Mid(sData, 2, Len(sData) - 1)) / 10
            td.Refresh
        End If
    End If
End Sub

Private Sub par_Click()
cont = 0
ini.Enabled = True
par.Enabled = False
On Error Resume Next
Close #1
End Sub

Private Sub parar_Click()
parar.Enabled = False
gravar.Enabled = True
grava = 0
End Sub

```

```

Private Sub Timer1_Timer()
h = Iemult()
'dm.Caption = Format(1 / ((timeGetTime() - ta) / 1000), "0.000") &
vbNewLine & Format((mult / 98.4706373) * 1000000, "0.0000")
dm.Caption = Format(1 / ((timeGetTime() - ta) / 1000), "0.000") &
vbNewLine & Format((mult / 50137) * 1000000, "0.0000")

dm.Refresh
ta = timeGetTime()
If grava = 1 Then
    Open arq_grav.Text & ".dat" For Append As #2
    Write #2, timeGetTime() - ti, temp, mult
    Close #2
End If
End Sub

```

## Módulo do Sistema Polarizador

```

Option Explicit

Private Declare Function timeGetTime Lib "winmm.dll" () As Long
Public lngStartTime As Long 'time in msec

Public Sub StartTimer()
    lngStartTime = timeGetTime()
End Sub

Public Function EndTimer() As Double
    EndTimer = timeGetTime() - lngStartTime
End Function

Public Sub delay(msdelay As Long)
' creates delay in ms
Dim temp As Double
StartTimer

Do Until EndTimer > (msdelay)
Loop
End Sub

Public Function tempoms() As Double
tempoms = timeGetTime()
End Function

```

## Aquisição de dados – Ataque HF-SiO2

```

Dim it As Double
Dim wobs As String
Dim TTp As Double
Dim tempFilenameo As String

Option Explicit

Private Declare Function GetOpenFileName Lib "comdlg32.dll" Alias
"GetOpenFileNameA" (pOpenfilename As OPENFILENAME) As Long
Private Type OPENFILENAME
    lStructSize As Long
    hwndOwner As Long
    hInstance As Long
    lpstrFilter As String
    lpstrCustomFilter As String
    nMaxCustFilter As Long
    nFilterIndex As Long
    lpstrFile As String
    nMaxFile As Long
    lpstrFileName As String
    nMaxFileName As Long
    lpstrInitialDir As String
    lpstrTitle As String
    flags As Long
    nFileOffset As Integer
    nFileExtension As Integer
    lpstrDefExt As String
    lCustData As Long
    lpfnHook As Long
    lpTemplateName As String
End Type

Private Const OF_READ = &H0&
Private Declare Function lOpen Lib "kernel32" Alias "_lOpen" (ByVal
lpPathName As String, ByVal iReadWrite As Long) As Long
Private Declare Function lClose Lib "kernel32" Alias "_lClose" (ByVal
hFile As Long) As Long
Private Declare Function GetFileSize Lib "kernel32" (ByVal hFile As Long,
lpFileSizeHigh As Long) As Long
Private lpFSHigh As Long

'Private WithEvents adoPrimaryRS As Recordset
Private mbChangedByCode As Boolean
Private mvBookMark As Variant
Private mbAddNewFlag As Boolean
Private mbEditFlag As Boolean
Private mbDataChanged As Boolean
Private strfilepath As String

Private Declare Function SendMessage Lib "USER32" Alias
"SendMessageA" (ByVal hwnd As Long, ByVal wParam As Long, ByVal
wParam As Long, lParam As Any) As Long

```



```
Private Declare Function capCreateCaptureWindow Lib "avicap32.dll"
Alias "capCreateCaptureWindowA" (ByVal IpszWindowName As String,
ByVal dwStyle As Long, ByVal X As Long, ByVal Y As Long, ByVal nWidth
As Long, ByVal nHeight As Long, ByVal hwndParent As Long, ByVal nID As
Long) As Long
```

```
Private mCaphwnd As Long
```

```
Private Const CONNECT As Long = 1034
Private Const DISCONNECT As Long = 1035
Private Const GET_FRAME As Long = 1084
Private Const COPY As Long = 1054
```

```
Dim P() As Long
Dim P0n() As Boolean
```

```
Dim inten As Integer
```

```
Dim i As Integer, j As Integer
```

```
Dim Ri As Long, Wo As Long
Dim RealRi As Long
```

```
Dim c As Long, c2 As Long
```

```
Dim R As Integer, G As Integer, b As Integer
Dim R2 As Integer, G2 As Integer, B2 As Integer
```

```
Dim Tppx As Single, Tppy As Single
Dim Tolerance As Integer
```

```
Dim RealMov As Integer
```

```
Dim Counter As Integer
Dim tempFilename As String
```

```
Private Declare Function GetTickCount Lib "kernel32" () As Long
```

```
Dim LastTime As Long
```

```
Dim conta As Long
```

```
Dim valor As String
```

```
Dim hoje As String
```

```
Dim menosum As Integer
```

```
Dim h
```

```
Dim arqobs
```

```
Dim tam As Double
```

```
Dim ultima_coleta_arq, ultima_coleta_mul As String
```

```
Function para()
```

```
Timer2.Enabled = False
```

```
Timer3.Enabled = False
```

```
msg.ForeColor = RGB(255, 0, 0)
```

```
msg.Caption = "Captura Concluida: " & conta & " arquivo(s)
```

```
capturado(s)"
```

```
captura.Enabled = True
```

```
Interrompe.Enabled = False
```

```
libera.Enabled = False
```

```
fecha.Enabled = True
```

```
bmult.Enabled = True
```

```
Interrompe.BackColor = &H404040
```

```
' Close #arqobs
```

```
End Function
```

```
Function fmult(lig As String, grav As String)
```

```
Dim reading As Double
```

```
Dim wtem_amo As Double
```

```
Dim wtensao As Double
```

```
If lig <> "S" Then Agt3494A2.Output "Syst:Rem"
```

```
With Agt3494A2
```

```
'.Output "Measure:FRES:2W?"
```

```
'.Output ":CONF:FRES"
```

```
'.Output ":CONF:FRES 20, 0.01"
```

```
'.Output "SAMP:COUN 10"
```

```
' for RS232 only, a delay may be needed before the Read
```

```
delay 20
```

```
.Output "Read?"
```

```
.Enter reading
```

```
End With
```

```
If tipot.Value = True And tipov.Value = False And tipovi.Value =
```

```
False And tipotr.Value = False Then
```

```
'temperatura
```

```
wtem_amo = Format((0.02498 * (reading * 1000000)) + tam,
".0000")
```

```
wtensao = 0
```

```
lm.Caption = FormatNumber(Cdbl(wtem_amo), 4, vbTrue, vbFalse,
vbTrue)
```

```
lm.Refresh
```

```
vm.Caption = reading
```

```
vm.Refresh
```

```
Elseif tipot.Value = False And tipov.Value = True And tipovi.Value =
False And tipotr.Value = False Then
```

```
'voltageg direta
```

```
wtensao = Format((17601.33 * reading), ".000")
```

```
wtem_amo = 0
```

```
lm.Caption = FormatNumber(Cdbl(wtensao), 2, vbTrue, vbFalse,
vbTrue)
```

```
lm.Refresh
```

```
vm.Caption = reading
```

```
vm.Refresh
```

```
Elseif tipot.Value = False And tipov.Value = False And tipovi.Value =
True And tipotr.Value = False Then
```

```
'voltageg invetida
```

```
wtensao = Format(-(17601.33 * reading), ".000")
```

```
wtem_amo = 0
```

```
lm.Caption = FormatNumber(Cdbl(wtensao), 2, vbTrue, vbFalse,
vbTrue)
```

```
lm.Refresh
```

```
vm.Caption = reading
```

```
vm.Refresh
```

```
Elseif tipot.Value = False And tipov.Value = False And tipovi.Value =
False And tipotr.Value = True Then
```

```
'voltageg invetida
```

```

    wtensao = 0
    wtem_amo = 0
    Im.Caption = "Transição"
    Im.Refresh
    vm.Caption = reading
    vm.Refresh

End If
On Error Resume Next
If grav = "S" Then
'        hora,multi,temperatura da amostra,temperatura
ambiente,tensao,obs,temperatura pic
    Open tempFilenameo For Append As #arqobs
    Write #arqobs, Format(Time, "hh:mm:ss"), (conta + 1), reading,
wtem_amo, tam, wtensao, wobs, TTp
    Close #arqobs
    TTp = 0
    wobs = ""
End If

If lig <> "S" Then Agt3494A2.Output "Syst:Loc"

End Function
Function captura_arquivo()
    conta = conta + 1
    hor.Caption = Time
    tem.Caption = tempo_decorrido(ini.Caption, "H")
    hor.Refresh
    tem.Refresh
    hoje = Format(Date, "yyyy_mm_dd") & "_" & Format(Time,
"hh_mm_ss")
    valor = Format(conta, "00000")
    tempFilename = App.Path & "\Saves\" & nome.Text & "_" & hoje &
"_" & valor & ".bmp"
    SavePicture image1.Image, tempFilename
    msg.Caption = "Capturando Arquivos:" & vbNewLine & " " & valor &
" arquivos capturados"
    msg.Refresh
    If conta >= tempo.Text Then
        h = para()
    End If
    it = tempoms

End Function

Private Sub bmult_Click()
If bmult.Caption = "Testar" Then
    Agt3494A2.Output "Syst:Rem"
    bmult.Caption = "Parar"
    Timer2.Interval = 10
    Timer2.Enabled = True
    captura.Enabled = False
ElseIf bmult.Caption = "Parar" Then
    Agt3494A2.Output "Syst:Loc"
    bmult.Caption = "Testar"

```

```

    Timer2.Enabled = False
    Im.Caption = ""
    vm.Caption = ""
    captura.Enabled = True
End If
End Sub

Private Sub captura_Click()
Dim it As Double
Dim hojeo As String
Dim conta = 0
'Timer3.Interval = taxa.Text * 1000
ultima_coleta_arq = Time
ultima_coleta_mul = Time
Timer3.Enabled = True
If cm.Value = 1 Then
    'Timer2.Interval = mult.Text * 1000
    'Timer2.Enabled = True
End If

'STOPCAM
Interrompe.BackColor = &H404040
ini.Caption = Time
libera.Enabled = True
libera.Caption = "Liberar Interrupção"
Interrompe.Enabled = False
captura.Enabled = False
fecha.Enabled = False
menosum = 1
msg.ForeColor = RGB(200, 0, 0)
bmult.Enabled = False
it = tempoms
'obs digitadas durante a captura
obs.SetFocus
hojeo = Format(Date, "yyyy_mm_dd") & "_"
tempFilenameo = App.Path & "\Saves\obs_" & nome.Text & "_" &
hojeo & ".dat"
arqobs = FreeFile
Open tempFilenameo For Append As #arqobs
Write #arqobs, "hora", "Nr Arquivo", "multi", "T amostra", "T sala",
"tensao", "obs", "TPic"
Close #arqobs

'For conta = 1 To tempo.Text Step 1
'    hor.Caption = Time
'    tem.Caption = tempo_decorrido(ini.Caption)
'    hor.Refresh
'    tem.Refresh
'    hoje = Format(Date, "yyyy_mm_dd") & "_" & Format(Time,
"hh_mm_ss")
'    valor = Format(conta, "00000")
'    tempFilename = App.Path & "\Saves\" & nome.Text & "_" & hoje &
"_" & valor & ".bmp"
'    SavePicture image1.Image, tempFilename
'    msg.Caption = "Capturando Arquivos:" & vbNewLine & " " & valor &
" arquivos capturados"
'    msg.Refresh

```

```
' DoEvents
' If para = 1 Then
'
'   menosum = 0
'   para = 0
'   Exit For
' End If
' delay ((taxa * 1000) - (tempoms - it))
' it = tempoms
'Next conta
'captura.Enabled = True
'Interrompe.Enabled = False
'libera.Enabled = False
'fecha.Enabled = True
'STARTCAM
End Sub
```

```
Private Sub cm_Click()
If cm.Value = 1 Then
    mult.Enabled = True
    tipot.Enabled = True
    tipovi.Enabled = True
    tipov.Enabled = True
    tipotr.Enabled = True

    ta.Enabled = True
    If conta > 0 Then
        Timer2.Interval = mult.Text * 1000
        Timer2.Enabled = True
    End If
    'RESETA MULTIMETRO
    Agt3494A2.Output "*RST"
    delay (500)
    'EMITE BEEP
    Agt3494A2.Output "SYST:BEEP"
    delay (500)
    'configura para leitura de voltagem
    Agt3494A2.Output "Conf:Volt:DC"
    delay (500)

```

```
Else
    mult.Enabled = False
    Timer2.Enabled = False
    tipot.Enabled = False
    tipovi.Enabled = False
    tipov.Enabled = False
    tipotr.Enabled = False

    ta.Enabled = False

End If
End Sub
```

```
Private Sub Fecha_Click()
```

```
Unload Me
End Sub
```

```
Private Sub Form_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
```

```
If (KeyCode = 116) Then
    tipot.Value = False
    tipovi.Value = False
    tipov.Value = False
    tipotr.Value = True
    unmu.Caption = ""
    unmu.Refresh
```

```
ElseIf (KeyCode = 115) Then
    tipot.Value = True
    tipovi.Value = False
    tipov.Value = False
    tipotr.Value = False
    unmu.Caption = "C"
    unmu.Refresh
```

```
ElseIf (KeyCode = 114) Then
    tipot.Value = False
    tipovi.Value = True
    tipov.Value = False
    tipotr.Value = False
    unmu.Caption = "V"
    unmu.Refresh
```

```
ElseIf (KeyCode = 113) Then
    tipot.Value = False
    tipovi.Value = False
    tipov.Value = True
    tipotr.Value = False
    unmu.Caption = "V"
    unmu.Refresh
```

```
End If
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Interrompe_Click()
```

```
h = para()
```

```
End Sub
```

```
Private Sub libera_Click()
```

```
    If Interrompe.Enabled = True Then
```

```
        Interrompe.Enabled = False
```

```
        Interrompe.BackColor = vbGreen
```

```
        libera.Caption = "Liberar Interrupção"
```

```
    ElseIf Interrompe.Enabled = False Then
```

```
        Interrompe.Enabled = True
```

```
        libera.Caption = "Travar Interrupção"
```

```
        Interrompe.BackColor = vbRed
```

```
    End If
```

```
End Sub
```

```

Private Sub MSComm1_OnComm()
Dim tp As String
Dim sts As String
If MSComm1.CommEvent = comEvReceive Then
    tp = MSComm1.Input
    If Len(tp) <> 5 Or IsNumeric(tp) = False Then
        Ierro.AddItem Time & "->" & tp
        Ierro.Refresh
        sts = "ERR0"
    Else
        tp = CInt(tp)
        TTp = 107.827437048709 - 0.02285276146439 * tp +
0.00000252639 * tp ^ 2 - 0.00000000166143 * tp ^ 3 + 4.03168E-15 *
tp ^ 4
        TTp = 76.02 - 0.004282 * tp + 0.0000000426 * tp ^ 2
        Iuip.Caption = FormatNumber(TTp, 4, vbTrue, vbFalse, vbTrue)
        sts = "0K"
    End If
End If

End If
ulip.Caption = Time & " (" & sts & ")"
ulip.Refresh
End Sub

Private Sub obs_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
If KeyCode = 13 Then
    obs.Text = Replace(obs.Text, ",", ";")
    If cm.Value = 1 Then
        wobs = obs.Text
    Else
        On Error Resume Next
        Open tempFilenameo For Append As #arqobs
        Print #arqobs, Format(Time, "hh:mm:ss"); " -> "; obs.Text
        Close #arqobs
    End If
    obs.Text = ""
End If
End Sub

Private Sub ta_Change()
ta.ForeColor = RGB(90, 90, 90)
End Sub

Private Sub ta_KeyUp(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
If KeyCode = 13 Then
ta.Text = Replace(ta.Text, ".", ",")

If ta.Text = "" Then
    tam = 0
Else
    On Error Resume Next
    tam = CDBl(ta.Text)
End If
Ita.Caption = tam & "°C"
ta.ForeColor = RGB(255, 255, 255)
End If

```

```

End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
On Error Resume Next
SendMessage mCapHwnd, GET_FRAME, 0, 0
SendMessage mCapHwnd, COPY, 0, 0
image1.Picture = Clipboard.GetData
Clipboard.Clear
End Sub

Sub STOPCAM()
DoEvents: SendMessage mCapHwnd, DISCONNECT, 0, 0
Timer1.Enabled = False
End Sub

Sub STARTCAM()
mCapHwnd = capCreateCaptureWindow("WebcamCapture", 0, 0, 0, 640,
480, Me.hwnd, 0)
DoEvents
SendMessage mCapHwnd, CONNECT, 0, 0
Timer1.Enabled = True
End Sub

Private Sub Form_Load()
'Agt3494A2.Output "Syst:Rem"
libera.Enabled = False
Clipboard.Clear
inten = 15
Tolerance = 20
principal.BackColor = vbBlack
principal.Label1.BackColor = vbBlack
Tppx = Screen.TwipsPerPixelX
Tppy = Screen.TwipsPerPixelY

ReDim P0n(640 / inten, 480 / inten)
ReDim P(640 / inten, 480 / inten)
Interrompe.Enabled = False
tam = CDBl(ta.Text)
Ita.Caption = tam & "°C"
STARTCAM

End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
principal.BackColor = &H8000000F
principal.Label1.BackColor = &H8000000F
Screen.MousePointer = vbDefault
STOPCAM

End Sub

Private Sub Timer2_Timer()
Dim h
h = fmult("S", "")
End Sub

```

```

Private Sub Timer3_Timer()
' Dim hh
' hh = captura_arquivo()
Dim uca As String
Dim ucm As String
Dim agora As String
Dim h As String
ucm = Right(ultima_coleta_mul, 2) + (Mid(ultima_coleta_mul, 4,
2) * 60) + (Left(ultima_coleta_mul, 2) * 3600)
agora = Right(Time, 2) + (Mid(Time, 4, 2) * 60) + (Left(Time, 2) *
3600)
If (CInt(agora) - CInt(ucm)) >= CInt(mult) Then
ultima_coleta_mul = Time
If cm.Value = 1 Then
h = fmult("", "S")
End If
End If
End If
uca = Right(ultima_coleta_arq, 2) + (Mid(ultima_coleta_arq, 4, 2) *
60) + (Left(ultima_coleta_arq, 2) * 3600)
agora = Right(Time, 2) + (Mid(Time, 4, 2) * 60) + (Left(Time, 2) *
3600)
If (CInt(agora) - CInt(uca)) >= CInt(taxa) Then
ultima_coleta_arq = Time
h = captura_arquivo()
End If
End Sub

```

```
Private Sub tipo_Click()
```

```
End Sub
```

```
Private Sub tipot_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
```

```
tipot.Value = True
tipov.Value = False
tipovi.Value = False
tipotr.Value = False
unmu.Caption = ""C"
unmu.Refresh
```

```
End Sub
```

```
Private Sub tipotr_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
```

```
tipot.Value = False
tipov.Value = False
tipovi.Value = False
tipotr.Value = True
unmu.Caption = ""
unmu.Refresh
```

```
End Sub
```

```
Private Sub tipov_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
```

```
tipot.Value = False
```

```
tipov.Value = True
tipovi.Value = False
tipotr.Value = False
unmu.Caption = "V"
unmu.Refresh
End Sub
```

```
Private Sub tipovi_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As
Single, Y As Single)
```

```
tipot.Value = False
tipov.Value = False
tipovi.Value = True
tipotr.Value = False
unmu.Caption = "V"
unmu.Refresh
```

```
End Sub
```

```
Private Sub utp_Click()
```

```
If utp.Value = 1 Then
MScmm1.PortOpen = True
Else
MScmm1.PortOpen = False
End If
End Sub
```

## Tratamento das imagens – método espaço-temporal

```

Dim ini_auto, fim_auto, gra_auto As String
Dim x1e, y1e, x0e, y0e, coane, coanpe, xp1e, yp1e, xp2e, yp2e, xp3e,
yp3e, xp4e, yp4e, xpole, ypole As Double
Dim automatiza() As String
Dim hora_ult_arq_gru As Long
Dim media_intensidade() As Double
Dim l_xt() As Double
Dim bados_tempo() As Double
Dim nl_xt As Integer
Dim tensao As Double
Dim a_a, Y_a, a_a_tg, b_a_tg As Double
Dim mult As Integer
Function subrai_sujeira()
Dim Itil() As Double
Dim Cos_xt() As Double
Dim P_x() As Double
Dim vet_fase_sub() As Double
ReDim Itil(0 To UBound(l_xt, 1), 0 To UBound(l_xt, 2))
ReDim Cos_xt(0 To UBound(l_xt, 1), 0 To UBound(l_xt, 2))
ReDim P_x(1 To 2, 1 To UBound(l_xt, 1))
For lin = 1 To UBound(l_xt, 1)
P_x(1, lin) = l_xt(lin, 0) 'valor de x
X = l_xt(lin, 0)
Cos_xt(lin, 0) = X
For col = 1 To UBound(l_xt, 2)
Cos_xt(0, col) = l_xt(0, col)

```

```

a = Dados_tempo(1, col)
b = Dados_tempo(2, col)
c = Dados_tempo(3, col)
Cos_xt(lin, col) = Cos((c * (X ^ 2)) + (b * X) + a)

P_x(2, lin) = P_x(2, lin) + (I_xt(lin, col) - Cos((c * (X ^ 2)) + (b
* X) + a))
Next col
P_x(2, lin) = P_x(2, lin) / col
Itil(lin, 0) = I_xt(lin, 0) 'valor de x
For col = 1 To UBound(I_xt, 2)
    Itil(0, col) = I_xt(0, col) 'valor de t
    Itil(lin, col) = I_xt(lin, col) - P_x(2, lin)
Next col
Next lin

Open Dir_des.Path & "\" & arq_des.Text & "_fase.dat" For Output As
13
Write #13, "tempo"; "Fase"; "Cosseno"; "fase_pura";
"fase_pura_mesmo"
a_a = 0
mult = 0
diminui = 0
For col = 1 To UBound(Itil, 2)
    Picture1.Refresh
    ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To UBound(Itil, 1))
    For lin = 1 To UBound(Itil, 1)
        dados_adq(1, lin) = Itil(lin, 0)
        dados_adq(2, lin) = Itil(lin, col)
    Next lin
    h = centra_normaliza()
    h = tratamento_grosseiro()
    h = tratamento_fino()
    ap = a
    If a_a = 0 Then a0 = a
    If a_a <> 0 And Abs(a - a_a) > 5 Then
        If a_a > a Then
            mult = mult + 1
        Else
            mult = mult - 1
        End If
    End If
    hg = Itil(0, col)
    h = mostra_fase(frm_trata)
    a_a = a

at = ((a - a0) / (8 * Atn(1#))) + mult) * 0.217
Write #13, Itil(0, col), at, Y, a + (mult * (8 * Atn(1#))), ap
ReDim Preserve vet_fase_sub(1 To 2, 1 To col)
vet_fase_sub(1, col) = Itil(0, col)
vet_fase_sub(2, col) = at
prog.Line (0, 0)-(col / UBound(Itil, 2)) * prog.Width, prog.Height - 75),
vbGreen, BF
lprog.Caption = (Int((col / UBound(Itil, 2)) * 100) & "%")
lprog.Refresh
msg.Caption = "Tratando Imagem: " & col & " de " & UBound(Itil, 2)
msg.Refresh

```

```

Next col
Close
h = smqd(vet_fase_sub(), LBound(vet_fase_sub, 2),
UBound(vet_fase_sub, 2), 2)
arqaux = FreeFile
Open frm_trata.Dir_des.Path & "\Res_final_por_grupo_cos.dat" For
Append As #arqaux
Write #arqaux, vet_fase_sub(1, 1), vet_fase_sub(1,
UBound(vet_fase_sub, 2)), abc(2), abc(1), abc(0), tensao
Close
End Function
Function det_fase(arq_dt As String)
If auto.Value = 1 Then
    arq = FreeFile
    Open "automatiza.dat" For Input As #arq
    redi = 1
    redia = 0
    Do Until EOF(arq)
        Line Input #arq, Linha
        redia = redia + 1
        vetor = Split(Linha, ";")
        If UBound(vetor) > 2 Then
            If vetor(4) = "S" Then
                ini = vetor(0)
                fin = vetor(1)
                des = vetor(2) & "_fase.dat"
                If Dir$(Dir_des.Path & "\" & des) = "" Then GoTo pro_arq
                tensaos = vetor(3)
                If redia = 1 Then ini = Mid(ini, 2, Len(ini) - 1)
                If Len(ini) > 3 And Len(fin) > 3 And Len(des) > 1 Then
                    ReDim Preserve automatiza(1 To 4, 1 To redi)
                    automatiza(1, redi) = ini
                    automatiza(2, redi) = fin
                    automatiza(3, redi) = des
                    automatiza(4, redi) = tensaos
                ini = ""
                fin = ""
                des = ""
                tensaos = ""
                redi = redi + 1
            End If
        End If
    End If
    pro_arq:
    Loop
    Close
ElseIf auto.Value = 0 Then
    ReDim automatiza(1 To 4, 1 To 1)
    automatiza(1, 1) = arq_ini.Text
    automatiza(2, 1) = arq_fin.Text
    automatiza(3, 1) = arq_des.Text & "_fase.dat"
    automatiza(4, 1) = "0"
End If
For aut = 1 To UBound(automatiza, 2)
    Dim ix3 As Integer
    Dim ix1 As Integer
    Dim vet_fase() As Double

```

```

Dim vet_faux() As Double
Dim vet_cris() As Double
'Dim aqr, redi As Integer
Dim temp, coss, fas As Double
Dim al, bl, cl, dp, lil, lsl, conta, min As Double
Dim crista As Double
arq = FreeFile
Open Dir_des.Path & "\" & automatiza(3, aut) For Input As #arq
Input #arq, temp, fas, coss, fase_pura
redi = 1
Do Until EOF(arq)
    Input #arq, temp, fas, coss, fase_pura
    ReDim Preserve vet_fase(1 To 4, 1 To redi)
    vet_fase(1, redi) = temp
    vet_fase(2, redi) = coss
    vet_fase(3, redi) = fas
    redi = redi + 1
Loop
Close
ti = vet_fase(1, 1)
tf = vet_fase(1, UBound(vet_fase, 2))
diminuiF = ((ti + tf) / 2)
For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    vet_fase(1, i) = vet_fase(1, i) - diminuiF
Next i
lil = CDb(lil.Text)
lsl = CDb(lsl.Text)
prog.Refresh
conta = 0
tensao = CDb(automatiza(4, aut))
arq_des.Text = automatiza(3, aut)
arq_des.Refresh
For m = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    'anda até achar valor menor que lil
    For i = m To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, i) < lil Then Exit For
    Next i
    'continua ate achar valor maior que lsl
    For j = i To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, j) > lsl Then Exit For
    Next j
    'volta até achar valor menor que lil e armazena
    For k = j To 1 Step -1
        If k > UBound(vet_fase, 2) Then Exit For
        If vet_fase(2, k) < lil Then
            ix1 = k
            Exit For
        End If
    Next k
    'continua do valor maior que lsl ate achar valor menor que lil e armaz
    For k = j To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, k) < lil Then
            ix3 = k
            Exit For
        End If
    Next k

```

```

m = k
If ix3 > 0 Then
    h = smqd(vet_fase(), ix1, ix3, 2)
Else
    wpara = 3
    Exit For
End If
crista = 0
If abc(2) <> 0 Then
    crista = -abc(1) / (2 * abc(2))
End If
If conta = 0 Then
    prv = crista

End If
conta = conta + 1
ReDim Preserve vet_cris(1 To 3, 1 To conta)
vet_cris(1, conta) = conta
vet_cris(2, conta) = crista
prog.Line (0, 0)-(m / UBound(vet_fase, 2)) * prog.Width, prog.Height -
75), vbGreen, BF
lprog.Caption = CInt((m / UBound(vet_fase, 2)) * 100) & "%"
lprog.Refresh
If crista <> 0 And crista <> ulv Then
    ulv = crista
    conta_2 = conta
End If
Next m
'ajuste grosseiro
'determina lambda
lambda = (ulv - prv) / (conta_2 - 1)
'determina B=2*pi/lambda do cos(bx)
b = (8 * Atn(1#)) / lambda
'determina a de cos(bx+a)
a = -b * prv

'ajuste fino
c = 0
k = 0
ag = a
bg = b
Do While k < CInt(loop_ger.Text)
    k = k + 1
    cl = melhora_par(vet_fase(), c, "c", "t", frm_trata, CInt(k))
    c = cl
    bl = melhora_par(vet_fase(), b, "b", "t", frm_trata, CInt(k))
    b = bl
    al = melhora_par(vet_fase(), a, "a", "t", frm_trata, CInt(k))
    a = al
Loop

bv = b
av = a
cv = c
For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    vet_fase(1, i) = vet_fase(1, i) + diminuiF

```

```

Next i
k = 0
b = bv - (2 * cv * diminuiF)
a = av - (bv * diminuiF) + (cv * (diminuiF ^ 2))
Do While k < CInt(loop_ger.Text)
    k = k + 1
    bl = melhora_par(vet_fase(), b, "b", "t", frm_trata, CInt(k))
    b = bl
    al = melhora_par(vet_fase(), a, "a", "t", frm_trata, CInt(k))
    a = al
Loop

'determina fase
h = smqd(vet_fase(), LBound(vet_fase, 2), UBound(vet_fase, 2), 3)
cf = abc(2)
BF = abc(1)
af = abc(0)

arq = FreeFile
Open Dir_des.Path & "\" & "tempo_" & arq_des.Text For Output As #arq
Write #arq, "t", "Por_osc", "Fase", "i", "Crista", "Dados",
"cos(f(t))", "CoGFa"
mult = 1
pi = (4 * Atn(1#))
For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    X = (c * (vet_fase(1, i) ^ 2) + (b * vet_fase(1, i)) + a
'    xf = (((cf * 2 * pi) / 0.217) * (vet_fase(1, i) ^ 2) + ((BF * 2 * pi)
/ 0.217) * vet_fase(1, i)) + ((af * 2 * pi) / 0.217)
    xf = (((cf * 2 * pi) / 0.217) * (vet_fase(1, i) ^ 2) + ((BF * 2 * pi /
0.217) * vet_fase(1, i)) + (af * 2 * pi / 0.217)
    pa = X / (2 * pi)
    If i = 1 Then
        inc = pa
    End If
    pa = (pa - inc) * 0.217
    cristas = "-"
    If i <= UBound(vet_cris, 2) Then cristas = vet_cris(2, i)
    vet_fase(4, i) = pa
    Write #arq, vet_fase(1, i), pa, vet_fase(3, i), i, cristas, vet_fase(2,
i), Cos(X), Cos(xf)
Next i
arqaux = FreeFile
Open frm_trata.Dir_des.Path & "\Res_final_por_grupo_" & arq_dt &
"_Fase.dat" For Append As #arqaux
Write #arqaux, vet_fase(1, 1), vet_fase(1, UBound(vet_fase, 2)), cf, BF,
af, tensao
Close
Next aut
End Function
Function tratamento_fino()
Dim pl As Double
Dim al As Double
Dim bl As Double
Dim cl As Double

```

```

Dim aa As Double
Dim ba As Double
Dim ca As Double
Dim am As Double
Dim bm As Double
Dim cm As Double
Dim vtf() As Double
Dim ter_lam As Double
Dim v_erro_a As New Collection
Dim v_erro_b As New Collection
Dim v_erro_c As New Collection
Dim v_pl_a As New Collection
Dim v_pl_b As New Collection
Dim v_pl_c As New Collection
c = 0
aa = a
ba = b
ca = c
ter_lam = ((8 * Atn(1#)) / b) / 3
'cos(cx2 + bx + a)
pi = 0
ui = 0
For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    If (dados_adq(1, j) - dados_adq(1, 1)) >= ter_lam And pi = 0 Then
pi = j
        If (dados_adq(1, UBound(dados_adq, 2)) - dados_adq(1, j)) <=
ter_lam And ui = 0 Then ui = j
Next j
am = 0
bm = 0
cm = 0
For l = 1 To 3
    a = aa
    b = ba
    c = ca
    ji = pi
    jf = ui
    If l = 2 Then ji = 1
    If l = 3 Then jf = UBound(dados_adq, 2)
    ci = 0
    For j = ji To jf
        ci = ci + 1
        ReDim Preserve vtf(1 To 2, 1 To ci)
        vtf(1, ci) = dados_adq(1, j)
        vtf(2, ci) = dados_adq(2, j)
    Next j
    k = 0
    Do While k < CInt(loop_ger.Text)
        k = k + 1
        cl = melhora_par(vtf(), c, "c", "e", frm_trata, CInt(k))
        c = cl
        bl = melhora_par(vtf(), b, "b", "e", frm_trata, CInt(k))
        b = bl
        al = melhora_par(vtf(), a, "a", "e", frm_trata, CInt(k))
        a = al
    Loop
    am = am + a

```



```

    bm = bm + b
    cm = cm + c
Next l
a = am / 3
b = bm / 3
c = cm / 3

If sal_adq.Value = Checked Then
    Open Bir_des.Path & "\espacial_" & Mid(nome_arq, 1,
Len(nome_arq) - 4) & ".dat" For Output As 15
    For l = 1 To UBound(dados_adq, 2)
        Write #15, dados_adq(1, l), dados_adq(2, l), (Cos(aa + (ba *
dados_adq(1, l)))) + 1, (Cos(a + (b * dados_adq(1, l)) + (c *
(dados_adq(1, l) ^ 2)))) - 2
    Next l
    Write #15, , , , aa, ba, a, b, c
    Close #15

End If
Y = Cos(a + (b * x0) + (c * (x0 ^ 2)))
For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    If mos_gra.Value = Checked Then
        Picture1.Circle ((dados_adq(1, i) * 30) + xpol, Cos(a + (b *
dados_adq(1, i))) * 100 + 900), 10, vbWhite
    End If
Next i
End Function
Function tratamento_grossoiro()
    Dim redimensiona As Integer
    Dim lil, lsl, dx, lambda, crista As Double
    Dim bl As Double
    Dim prv As Integer
    Dim sv As Integer
    lil = Cdbl(li.Text)
    lsl = Cdbl(ls.Text)
    prv = 0
    sv = 0
    lambda = 0
    a = 0
    b = 0
    c = 0
    crista = 0
    ' faz média grosseira de lambda
ReDim dados_cen(1 To 1)
redimensiona = 0
For ml = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    For j = ml To UBound(dados_adq, 2)
        If dados_adq(2, j) < lil Then
            Exit For
        End If
    Next j

    For i = j To UBound(dados_adq, 2)
        If dados_adq(2, i) > lsl Then Exit For
    Next i

    For k = i To 1 Step -1

```

```

        If k > UBound(dados_adq, 2) Then Exit For
        If dados_adq(2, k) < lil Then
            prv = k
            Exit For
        End If
    Next k
    For j = i To UBound(dados_adq, 2)
        If dados_adq(2, j) < lil Then
            sv = j
            Exit For
        End If
    Next j
    If j < UBound(dados_adq, 2) Then
        h = smqd(dados_adq(), prv, sv, 2)
        redimensiona = redimensiona + 1
        ReDim Preserve dados_cen(1 To redimensiona)
        dados_cen(redimensiona) = -(abc(1) / (2 * abc(2)))
    End If
    ml = j
Next ml
If mos_gra.Value = Checked Then
    For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
        Picture1.Circle ((dados_adq(1, i) * 30) + xpol, (dados_adq(2, i) *
100) + 1200), 10, vbRed
        If i <= UBound(dados_cen, 1) Then
            Picture1.Circle ((Cint(dados_cen(i)) * 30) + xpol, 1400), 10,
vbBlue
        End If
    Next i
End If
'determina b da expressão cos(a + bx)
lambda = 0
For i = 1 To UBound(dados_cen, 1)
    If i <= (UBound(dados_cen, 1) - 1) Then
        lambda = lambda + (dados_cen(i + 1) - dados_cen(i))
    End If
Next i

'On Error GoTo sai
If UBound(dados_cen, 1) > 1 Then
    lambda = lambda / (UBound(dados_cen, 1) - 1)
    b = (8 * Atn(1#)) / lambda
    b_a_tg = b
Else
    b = b_a_tg
End If
If UBound(dados_cen, 1) >= 1 Then
    a = -b * dados_cen(1)
    a_a_tg = a
Else
    a = a_a_tg
End If
'*****determina "a" de modo muito grosseiro
' acha o valor do x obs
For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)

```

```

    If dados_adq(1, i) >= 0 Then
        x0 = dados_adq(1, i)
        Exit For
    End If
Next i
' anda pra frente até achar um valor moir igual a l e
For j = i To UBound(dados_adq, 2)
    If dados_adq(2, j) >= l Then Exit For
Next j
' volta até achar um valor menor que l e armazena-o
For k = j To 1 Step -1
    If dados_adq(2, k) <= l Then
        prv = k
        Exit For
    End If
Next k

' anda pra frente a partir do ponto maior até achar valor <l e armazena
For k = j To UBound(dados_adq, 2)
    If dados_adq(2, k) <= l Then
        sv = k
        Exit For
    End If
Next k
h = smqd(dados_adq(), prv, sv, 2)
If abc(2) <> 0 Then
    crista = -abc(1) / (2 * abc(2))
    'dx = (Int(crista / lambda) * lambda) - crista
    'a = ((8 * Atn(1#)) * dx) / lambda
    a = -crista * b
    a_a_tg = a
End If
If mos_gra.Value = Checked Then
    For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
        Picture1.Circle ((dados_adq(1, i) * 30) + xpol, Cos(a + (b *
dados_adq(1, i))) * 100 + 1000), 10, vbGreen
        If i > 1 Then Picture1.Line ((dados_adq(1, i - 1) * 30) + xpol,
(200 * dados_adq(2, i - 1)) + 1500)-((dados_adq(1, i) * 30) + xpol, (200
* dados_adq(2, i)) + 1500), vbRed
        Picture1.Circle (((dados_adq(1, i) * 30) + xpol), (200 *
dados_adq(2, i)) + 1500), 16, vbYellow
    Next i
    Picture1.Circle ((crista * 30) + xpol, 1200), 20, vbWhite
    Picture1.Circle ((x0 * 30) + xpol, 1200), 20, vbYellow
End If
X = Cos(a + (b * x0))
If 5 = 6 Then
sai:
    wpara = 2
    Exit Function
End If
End Function
Function centra_normaliza()
'OSCLA EM TORNO DO ZERO PARA ND=0
    ReDim media_intensidade(1 To 2, 1 To UBound(dados_adq, 2))
    conta = 0
    For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)

```

```

        media_intensidade(1, j) = dados_adq(1, j)
        media_intensidade(2, j) = dados_adq(2, j)
        conta = conta + dados_adq(2, j)
    Next j
    conta = conta / UBound(dados_adq, 2)
    ReDim dados_cen(1 To 2, 1 To UBound(dados_adq, 2))
    For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
        dados_cen(1, j) = dados_adq(1, j)
        dados_cen(2, j) = dados_adq(2, j) - conta
    Next j

'NORMALIZAÇÃO DAS OSCILAÇÃO PARA ND=0

    conta = 0
    For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
        conta = conta + (dados_cen(2, j) ^ 2)
    Next j
    ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To UBound(dados_cen, 2))
    conta = Sqr(conta / (UBound(dados_cen, 2) / 2))
    For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
        dados_adq(2, j) = dados_cen(2, j) / conta
        dados_adq(1, j) = dados_cen(1, j)
    Next j
' MOSTRA GRÁFICOS
    If mos_gra.Value = Checked Then
        For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
            If j > 1 Then Picture1.Line ((dados_adq(1, j - 1) * 30) + xpol,
(200 * dados_adq(2, j - 1)) + 1500)-((dados_adq(1, j) * 30) + xpol, (200
* dados_adq(2, j)) + 1500), vbRed
            Picture1.Circle (((dados_adq(1, j) * 30) + xpol), (200 *
dados_adq(2, j)) + 1500), 16, vbYellow
        Next j
    End If
End Function
Function intensidade_cor(wx, wy) As Double

    k = Hex(Picture1.Point(wx, wy))
    w = Right(k, 2)
    c = 0
    For l = 0 To Len(w) - 1
        G = 0
        If l = 0 Then
            h = Right(w, 1)
        Else If l = 1 And Len(w) = 2 Then
            h = Left(w, 1)
        Else: GoTo prox
    End If
    If h < 10 Then G = h * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "F" Then G = 15 * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "E" Then G = 14 * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "D" Then G = 13 * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "C" Then G = 12 * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "B" Then G = 11 * (16 ^ l): GoTo prox
    If h = "A" Then G = 10 * (16 ^ l)
prox:
    c = c + G
    Next l

```

```

        intensidade_cor = c

End Function
Function media_ca_nao_nulo()
Dim xl, yl, conta As Integer
Dim passo, desloca As Integer
Dim int_total As Double
passo = 0
For i = 1 To dados_adqx.Count
    dados_adqx.Remove (1)
    dados_adqy.Remove (1)
Next i
If inv = 0 Then
For X = (xp1 + 15) To (xp3 - 15) Step 15
    Y = (Int((coanp * (X - xp1)) + yp1)
'Picture1.PSet (x, y), vbYellow
    yl = Y + 15
    conta = 0
    int_total = 0
For u = 1 To ((yp2 - yp1) / 15) - 1
    xl = (Int((yl - Y + (coan * X)) / coan)
        conta = conta + 1
    int_total = int_total + intensidade_cor(xl, yl)
'Picture1.PSet (xl, yl), vbBlue
'delay (10)
    yl = yl + 15
Next u
If conta > 0 Then
    If passo = 0 Then
        desloca = xpol
        passo = 1
    End If
    int_total = int_total / conta
    dados_adqx.Add (((xl - desloca) / 15))
    dados_adqy.Add int_total
End If
Next X
xm = (ypol - yp1 + (xp1 * coanp) - (xpol * coan)) / (coanp - coan)
ym = ((xm - xpol) * coan) + ypol
Picture1.Circle (xpol, ypol), 20, vbGreen
Picture1.Line (xpol, ypol)-(xm, ym), vbWhite
Else
For X = (xl3 + 15) To (xl1 - 15) Step 15
    Y = (Int((X - xl3) * coanp + yl3)
'Picture1.PSet (Y, X), vbYellow ''
    yl = Y + 15
    conta = 0
    int_total = 0
For u = 1 To ((yl2 - yl1) / 15) - 1
    xl = (Int(X + (yl - Y) / coan)
        conta = conta + 1
    int_total = int_total + intensidade_cor(yl, xl)
'Picture1.PSet (yl, xl), vbRed ''
'delay (15) ''
    yl = yl + 15
Next u
If passo = 0 Then

```

```

        desloca = xpol
        passo = 1
    End If
    If conta > 0 Then
        int_total = int_total / conta
        dados_adqx.Add (((xl - desloca) / 15))
        dados_adqy.Add int_total
    End If
Next X
xm = (ypol - yl1 + (xl1 * coanp) - (xpol * coan)) / (coanp - coan)
ym = ((xm - xpol) * coan) + ypol
Picture1.Circle (ypol, xpol), 20, vbGreen
Picture1.Line (ypol, xpol)-(ym, xm), vbWhite
End If
xpol = (Int(((xpol - desloca) / 15))
ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To dados_adqx.Count)
For i = 1 To dados_adqx.Count
    dados_adq(1, i) = dados_adqx(i)
    dados_adq(2, i) = dados_adqy(i)
Next i
End Function
Private Sub arq_des_Click()
    If xpol <> 0 And arq_des.Text <> "" And Len(hi.Text) = 8 Then
        trata.Enabled = True
    End Sub

Private Sub arq_fin_Click()
    arq_fin.Text = ""
End Sub

Private Sub arq_ini_Click()
    arq_ini.Text = ""
End Sub

Private Sub arq_ori_Click()
    h = Slimpa()
    w = dir_ori.Path + "\" + arq_ori.FileName
    Picture1.Picture = LoadPicture(w)

End Sub

Private Sub auto_Click()
    If auto.Value = 1 Then trata.Enabled = True
End Sub

Private Sub bdet_fase_Click()
    h = det_fase("_fase")
End Sub

Private Sub bopt_Click()
    opt.Visible = True
End Sub

Private Sub Command1_Click()
    Unload Me

```

```

End Sub

Private Sub dir_ori_Change()
    arq_ori.Path = dir_ori.Path
End Sub

Private Sub drv_des_Change()
    Dir_des.Path = drv_des.Drive
End Sub

Private Sub drv_ori_Change()
    dir_ori.Path = drv_ori.Drive
End Sub

Private Sub Form_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
    If KeyCode = 113 Then
        arq_ini.Text = arq_ori.FileName
        ini_auto = arq_ori.FileName
    ElseIf KeyCode = 114 Then
        arq_fin.Text = arq_ori.FileName
        fim_auto = arq_ori.FileName
    ElseIf KeyCode = 115 Then 'armazena
        auto_trata.Show Modal
        auto_trata.auto.Text = auto_trata.auto.Text & ", " &
        fim_auto & "; " & arq_des.Text & vbNewLine
        auto_trata.auto.Refresh
    End If
    a_a = 0
End Sub

Private Sub Form_Load()
    frm_trata.WindowState = vbMaximized
    msg.Caption = "Determine a Inclinação da reta"
    msg.Refresh
    h = Slimpa()
    fra_seq.Visible = False
    trata.Enabled = False
    para.Enabled = False
    h = le_conf(frm_trata)
    geral = 0
End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
    h = grava_conf(frm_trata)
End Sub

Private Sub hi_Change()
    If xpol <> 0 And arq_des.Text <> "" And Len(hi.Text) = 8 Then
        trata.Enabled = True
    End Sub
End Sub

Private Sub Label14_Click()
    opt.Visible = False
End Sub

```

```

Private Sub limpa_Click()
    h = Slimpa()
End Sub

Private Sub para_Click()
    wpara = 1
    para.Enabled = False
    limpa.Enabled = True
    Command1.Enabled = True
End Sub

Private Sub Picture1_MouseDown(Button As Integer, Shift As Integer, X
As Single, Y As Single)
    Dim R, G, b As Integer
    R = 200
    G = 180
    b = 50
    If (x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 > 0 And yp2
> 0 And xp3 > 0 And yp3 > 0 And xp4 > 0 And yp4 > 0 And xpo = 0
And ypo = 0) Then
        xpo = X
        ypo = Y
        Picture1.Circle (xpo, ypo), 50, RGB(1.2 * R, 1.5 / G, b)
        If arq_des.Text <> "" Then trata.Enabled = True
        xpol = CInt(((coan * xpo) - (coanp * xp2) + yp2 - ypo) / (coan -
coanp))
        ypol = CInt((coanp * (xpol - xp2)) + yp2)
        xpo = xpol
        ypo = ypol
        Picture1.Circle (xpol, ypol), 50, RGB(200, 200, 200)
    End If
    If (x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 > 0 And yp2
> 0 And xp3 = 0 And yp3 = 0) Then
        coanp = -(1 / coan)
        If Abs(coan) < 1 Then
            yp3 = Y
            xp3 = (yp3 - yp1 + (coanp * xp1)) / coanp
        Else
            xp3 = X
            yp3 = ((coanp) * (X - xp1)) + yp1
        End If
        Picture1.Circle (xp3, yp3), 50, vbBlue
        Picture1.Line (xp1, yp1)-(xp3, yp3), RGB(R, G, b)
        xp4 = (yp3 + (coanp * xp2) - (coan * xp3) - yp2) / (coanp - coan)
        yp4 = (coanp * xp4) - (coanp * xp2) + yp2
        Picture1.Circle (xp4, yp4), 50, vbYellow
        Picture1.Line (xp2, yp2)-(xp4, yp4), RGB(R, G, b)
        Picture1.Line (xp3, yp3)-(xp4, yp4), RGB(R, G, b)
        msg.Caption = ""
        msg.Refresh
    End If
    If (x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 = 0 And yp2
= 0) Then
        If (Abs(coan) < 1) Then
            xp2 = X
            yp2 = ((coan) * (xp2 - xp1)) + yp1

```

```

Else
    yp2 = Y
    xp2 = (yp2 + (coan * xp1) - yp1) / coan
End If
Picture1.Circle (xp2, yp2), 50, vbGreen
Picture1.Line (xp1, yp1)-(xp2, yp2), RGB(R, G, b)
End If
If (x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 = 0 And yp1 = 0) Then
    Picture1.Circle (X, Y), 50, vbRed
    xp1 = X
    yp1 = Y
End If
End Sub

Private Sub Picture1_MouseMove(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)
    pos.Caption = "X:" & X / 15 & vbNewLine & "Y:" & Y / 15
    pos.Refresh
    If Button = 0 Then
        x1 = X
        x2 = Y
    ElseIf Button = 1 Then
        x0 = x1
        y0 = x2
        x1 = X
        y1 = Y
        Picture1.AutoRedraw = False
        Picture1.Refresh
        Picture1.Line (x0, y0)-(x1, y1), RGB(255, 255, 255)
        If (x1 <> x0) Then coan = (y1 - y0) / (x1 - x0)
        lcoan.Caption = coan
        lcoan.Refresh
    End If
End Sub

Private Sub Picture1_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)
    If x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 = 0 And yp1 = 0 Then
        h = desenha_help()
        msg.Caption = "Determine o 1º vértice"
    ElseIf x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 = 0 And yp2 = 0 Then
        If Abs(coan) < 1 Then
            msg.Caption = "Determine a abscissa do 2º vértice"
        Else
            msg.Caption = "Determine a ordenada do 2º vértice"
        End If
    ElseIf x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 > 0 And yp2 > 0 And yp3 = 0 And yp4 = 0 Then

        If Abs(coan) < 1 Then
            msg.Caption = "Determine a ordenada do 3º vértice"
        Else
            msg.Caption = "Determine a abscissa do vértice 3º"
        End If
    End If

```

```

Elseif x1 > 0 And y1 > 0 And xp1 > 0 And yp1 > 0 And xp2 > 0 And yp2 > 0 And yp3 > 0 And yp4 > 0 And xpo = 0 And ypo = 0 Then
    msg.Caption = "Determine o ponto de observação"
End If
End Sub

Private Sub trata_Click()
    Dim vetor_arq As New Collection
    Dim pri_vez As Integer
    Dim arq As Integer
    Dim hora As Long
    Dim minuto As Long
    Dim segundo As Long
    Dim vet_aux() As Double
    Dim mud_fase() As Double
    If auto.Value = 1 Then
        arq = FreeFile
        Open "automatiza.dat" For Input As #arq
        redi = 1
        redia = 0
        Do Until EOF(arq)
            Line Input #arq, Linha
            redia = redia + 1
            vetor = Split(Linha, ";")
            If UBound(vetor) > 2 Then
                If vetor(4) = "S" Then
                    ini = vetor(0)
                    fin = vetor(1)
                    des = vetor(2)
                    tensaos = vetor(3)
                    If redia = 1 Then ini = Mid(ini, 2, Len(ini) - 1)
                    If Len(ini) > 3 And Len(fin) > 3 And Len(des) > 1 Then
                        ReDim Preserve automatiza(1 To 4, 1 To redi)
                        automatiza(1, redi) = ini
                        automatiza(2, redi) = fin
                        automatiza(3, redi) = des
                        automatiza(4, redi) = tensaos
                    End If
                    ini = ""
                    fin = ""
                    des = ""
                    tensaos = ""
                    redi = redi + 1
                End If
            End If
        End If
        Loop
        Close
    ElseIf auto.Value = 0 Then
        ReDim automatiza(1 To 3, 1 To 1)
        automatiza(1, 1) = arq_ini.Text
        automatiza(2, 1) = arq_fin.Text
        automatiza(3, 1) = arq_des.Text
    End If
    For aut = 1 To UBound(automatiza, 2)
        prog.Line (0, 0)-(prog.Width, prog.Height - 75), RGB(80, 80, 80), BF
    Next aut

```

```

lprog.Caption = 0 & "%"
lprog.Refresh

mult = 0
cd = 0
at0 = 0
If auto.Value = 1 Then tensao = CDBl(automatiza(4, aut))
diminui = 0
trata.Enabled = False
para.Enabled = True
limpa.Enabled = False
Command1.Enabled = False
geral = 1
If aut = 1 Then
    x1e = x1
    y1e = y1
    x0e = x0
    y0e = y0
    coane = coan
    coanpe = coanp
    xp1e = xp1
    xp2e = xp2
    xp3e = xp3
    xp4e = xp4
    yp1e = yp1
    yp2e = yp2
    yp3e = yp3
    yp4e = yp4
    xpole = xpole
    ypole = ypole
Else
    x1 = x1e
    y1 = y1e
    x0 = x0e
    y0 = y0e
    coan = coane
    coanp = coanpe
    xp1 = xp1e
    xp2 = xp2e
    xp3 = xp3e
    xp4 = xp4e
    yp1 = yp1e
    yp2 = yp2e
    yp3 = yp3e
    yp4 = yp4e
    xpole = xpole
    ypole = ypole
End If

arq_ini.Text = automatiza(1, aut)
arq_fin.Text = automatiza(2, aut)
arq_des.Text = automatiza(3, aut)
arq_ini.Refresh
arq_fin.Refresh
arq_des.Refresh

```

```

pri_vez = 0
fra_seq.Caption = "Monitor de Fase:"
For i = 1 To vetor_arq.Count
    vetor_arq.Remove (1)
Next i
For i = 0 To arq_ori.ListCount - 1
    If arq_ori.List(i) = arq_ini.Text Then pri_vez = 1
    If pri_vez = 1 Then vetor_arq.Add arq_ori.List(i)
    If arq_ori.List(i) = arq_fin.Text Then Exit For
Next i
If sal_adq.Value = Checked Then
    arqix = FreeFile
    Open Dir_des.Path & "\ " & arq_des.Text & "_aj.dat" For Output As
#arqix
    Write #arqix, "x"; "dados"; "aj_fino"; "aj_grosso"
End If
'arq = FreeFile
'Open Dir_des.Path & "\ " & arq_des.Text & "_fase.dat" For Output As
#arq
'Write #arq, "tempo"; "Fase"; "Cosseno"; "fase_pura"
pri_vez = 0
seq.Refresh
If Abs(coan) < 1 Then
    h = invert_e_var()
    inv = 1
Else
    inv = 0
End If
wpara = 0
NI_xt = 0
a0 = 0
a_a = 0
For mm = 1 To vetor_arq.Count
    nome_arq = vetor_arq(mm)
    msg.Caption = nome_arq & vbNewLine & " grupo " & aut & " de " &
UBound(automatiza, 2)
    msg.Refresh
    w = dir_ori.Path + "\ " + nome_arq
    Picture1.Picture = LoadPicture(w)
    horas = Right(nome_arq, 18)
    h = (Int(Left(horas, 2)))
    hora = (h * 3600)
    'hora = (Int(Left(horas, 2)) * 3600)
    minuto = (Int(Mid(horas, 4, 2)) * 60)
    segundo = (Int(Mid(horas, 7, 2)))
    If pri_vez = 0 Then
        hora_pri_arq_gru = (hora + minuto + segundo)
        horai = Int(Mid(hi.Text, 1, 2))
        hora_pri_arq = horai * 3600 + (Int(Mid(hi.Text, 4, 2)) * 60 +
Int(Mid(hi.Text, 7, 2)) * 1)
        pri_vez = 1
    End If
    hg = ((hora + minuto + segundo) - hora_pri_arq)
    Picture1.Refresh
    h = media_ca_ao_nulo()
    h = centra_normaliza()
    Redim Preserve I_xt(0 To UBound(dados_adq, 2), 0 To mm)

```

```

'_xt(i,j) é uma matriz com elementos aij onde:
'
'0<=i<=Nx onde Nx é o número de pontos no eixo x
'0<=j<=Nt onde Nt é o número de instantes (imagens)
' ai0 -> valores do xi
' a0j -> valores do tj
' aij -> valores da intensidade no ponto xi no instante tj
I_xt(0, mm) = hg * tempo
For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    I_xt(j, 0) = dados_adq(1, j)
    I_xt(j, mm) = dados_adq(2, j)
Next j
h = tratamento_grossoiro()
If wpara <> 0 Then GoTo wpara
h = tratamento_fino()
ReDim Preserve Dados_tempo(1 To 3, 1 To mm)
Dados_tempo(1, mm) = a
Dados_tempo(2, mm) = b
Dados_tempo(3, mm) = c
If a_a = 0 Then
    a_a = a
    a0 = a
Else
    If Abs(a - a_a) > 5 Then
        mult = mult + 1
        ReDim Preserve mud_fase(1 To 2, 1 To mult)
        mud_fase(1, mult) = hg
        mud_fase(2, mult) = at
    End If
    a_a = a
    a0 = 0
End If
at = (((a - a0) / (8 * Atn(1#))) + mult) * 0.217

If at0 = 0 And at <> 0 Then at0 = at
'Write #arq, hg, at, Y, a + (mult * (8 * Atn(1#)))

h = mostra_fase(frm_trata)

ReDim Preserve dados_fase_final(1 To 3, 1 To mm)
dados_fase_final(1, mm) = hg
dados_fase_final(2, mm) = at
dados_fase_final(3, mm) = a
prog.Line (0, 0)-(mm / vetor_arq.Count) * prog.Width, prog.Height -
75), vbRed, BF
lprog.Caption = (Int((mm / vetor_arq.Count) * 100) & "%")
lprog.Refresh
DoEvents
' If wpara <> 0 Then
    If wpara = 1 Then Exit For

' End If

wpara:
' If wpara <> 0 Then
    If wpara = 1 Then Exit For

```

```

'wpara = 0
' Exit For
' End If

Next mm
Close
If wpara = 0 Then
    h = subrai_sujeira()
' h = det_fase("_fase")
    men = "Tratamento Finalizado!!! Arquivo foi salvo em: " &
Dir_des.Path
Else
    Exit For
End If
prog.Refresh
lprog.Caption = ""
para.Enabled = False
limpa.Enabled = True
Command1.Enabled = True
If wpara <> 0 Then h = Stimpa()
Next aut
MsgBox "Final de Tratamento", vbOKOnly, "Operação finalizada"
End Sub

```

## Análise de Dados - Medidor de Espessuras

```

Dim coord() As Double
Dim vet_co() As Double
Dim dados_cen() As Double
Dim ind As Long
Dim lin, wpara As Integer
Dim col As Integer
Dim t0, t1 As Long
Dim ci As Integer
Dim lf As Integer
Dim cf As Integer
Dim indsel As Long
Dim t0l, t1l
Dim wtempo As Double
Function normaliza()
Dim dados_cen() As Double
'OSCILA EM TORNO DO ZERO PARA ND=0
conta = 0
For j = 1 To UBound(dados, 1)
    conta = conta + dados(1, j)
Next j
conta = conta / UBound(dados, 2)
ReDim dados_cen(1 To 2, 1 To UBound(dados, 2))
For j = 1 To UBound(dados, 2)
    dados_cen(1, j) = dados(0, j)
    dados_cen(2, j) = dados(1, j) - conta
Next j

```

```

'NORMALIZAÇÃO DAS OSCILAÇÃO PARA ND=0

conta = 0
For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
    conta = conta + (dados_cen(2, j) ^ 2)
Next j
ReDim dados(0 To 2, 1 To UBound(dados_cen, 2))
conta = Sqr(conta / (UBound(dados_cen, 2) / 2))
For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
    dados(1, j) = dados_cen(2, j) / conta
    dados(0, j) = dados_cen(1, j)
Next j
End Function
Function Max(valor1 As Double, valor2 As Double) As Double

    If (valor1 > valor2) Then
        Max = valor1

    Else
        Max = valor2

    End If

End Function

Function desenha()

    Dim X, Y, dm As Integer
    ind = 0
    X = 0
    im.Refresh
    ReDim coord(1 To 4, 1 To im.Width / 15)
    i = 0
    x11 = 0
    y11 = 0
    dm = 0
    Do While X < im.Width
        i = i + 1
        ind = barra.Value
        ind = (ind * 100) + i
        If ind > UBound(dados, 2) Then ind = UBound(dados, 2) 'Exit For
        Y = (dados(1, ind) * multy.Value) + desl.Value
        If IsNumeric(esp_ponto.Text) Then
            raio = esp_ponto.Text
        Else
            raio = 10
        End If
        cor = RGB(0, 0, 255)
        sel = 1
        If dados(0, ind) = dados(0, t0) Or dados(0, ind) = dados(0, t1) Then
            cor = RGB(255, 0, 0)
            sel = 2
        End If
        If ponto.Value = 1 Then im.Circle (X, Y), raio * sel, cor
        If x11 > 0 And Linha.Value = 1 Then im.Line (x11, y11)-(X, Y)
        'mostra marca de oscilações
        If marca = 1 And dados(2, ind) = -1 Then

```

```

        If dm = 0 Then
            dm = 90
        ElseIf dm = 90 Then
            dm = 0
        End If
        im.Line (X - 30, (((Int(coord_marca.Text) * 15)) - 30 + dm)-(X +
30, (((Int(coord_marca.Text) * 15)) + 30 + dm), vbRed, BF
    End If
    x11 = X
    y11 = Y

    coord(1, i) = dados(0, ind)
    coord(2, i) = X
    coord(3, i) = Y
    coord(4, i) = ind
    X = X + tempo.Value
Loop
'mostra linha em zero
If li0.Value = 1 Then im.Line (0, desl.Value)-(4500, desl.Value)
'mostra linha nos limiets st
If mlst.Value = 1 Then
    c = 0
    For i = 1 To 4500 Step 150
        If c = 0 Then
            im.Line (i, desl.Value + (ls * multy.Value)-(i + 150,
desl.Value + (ls * multy.Value)), RGB(255, 128, 255)
            im.Line (i, desl.Value + (li * multy.Value)-(i + 150,
desl.Value + (li * multy.Value)), RGB(255, 128, 255)
            c = 1
        ElseIf c = 1 Then
            c = 0
        End If

    Next i
End If

'mostra linha +-1
If linha1.Value = 1 Then
    c = 0
    For i = 1 To 4500 Step 150
        If c = 0 Then
            im.Line (i, desl.Value + (1 * multy.Value)-(i + 150,
desl.Value + (1 * multy.Value)), vbGreen
            im.Line (i, desl.Value + ((-1) * multy.Value)-(i + 150,
desl.Value + ((-1) * multy.Value)), vbGreen
            c = 1
        ElseIf c = 1 Then
            c = 0
        End If

    Next i
End If

End Function

Function centra_normaliza()

```



```

'OSCILA EM TORNO DO ZERO PARA ND=0
media = (dados(1, t1) + dados(1, t0)) / 2
For j = 1 To UBound(dados, 2)
    dados(1, j) = dados(1, j) - media
Next j
'NORMALIZAÇÃO DAS OSCILAÇÃO PARA ND=0
media = Abs((dados(1, t1) - dados(1, t0)) / 2)

For j = 1 To UBound(dados, 2)
    dados(1, j) = dados(1, j) / media
Next j

For i = 2 To UBound(dados, 2) - 1
media = (dados(1, i - 1) + dados(1, i + 1)) / 2
If Abs(dados(1, i) - media) > Max(Abs(dados(1, i - 1) - dados(1, i + 1)),
0.2) Then
    dados(1, i) = media
End If

Next i

'gera arquivo de dasos
arq = FreeFile
Open "_dados.dat" For Output As #arq
For i = 1 To UBound(dados, 2)
    ' Write #arq, dados(0, i), dados(1, i)
Next i
Close #arq

End Function
Function conta_osc()
Dim Arccos, media, mediai, fr_ini, wfr_fin
Dim deri As Integer
Dim prc As Double

For i = 1 To UBound(dados, 2)
    dados(2, i) = 0
Next i

'variaveis limites
lsl = CDb1(lf.Text)
lil = CDb1(li.Text)

'tira media inicial
npm = CInt(med.Text)
media = 0
For i = 1 To npm
    media = media + dados(1, i)
Next i
media = media / npm
mediai = media

'verifica sinal da derivada inicial
prc = CDb1(pc.Text) / 100
j = i + 1
Do While True

```

```

If (j + npm) >= UBound(dados, 2) Then
    Exit Do
End If
media = 0
For i = j To (npm + j - 1)
    media = media + dados(1, i)
Next i
media = media / npm
If (Abs(media - mediai)) >= prc * Abs(mediai) And (media - mediai)
> 0 Then
    deri = 1
    Exit Do
End If
If (Abs(media - mediai)) >= prc * Abs(mediai) And (media - mediai)
< 0 Then
    deri = -1
    Exit Do
End If
j = i
Loop
tum = i

'calcula fração de oscilação inicial
If mediai >= 1 Then
    Arccos = 0
Elseif mediai <= -1 Then
    Arccos = 3.14159265358979
Else
    Arccos = Atn(-mediai / Sqr(-mediai * mediai + 1)) + 2 * Atn(1)
End If
fr_ini = Arccos / (2 * 3.14159265358979)
'dados estão abaixo do limite inferior
conta_crista = -1
If mediai <= lil Then
    j = 1
    If deri < 0 Then
        fr_ini = (0.75 - fr_ini)
        caso = 1
    Elseif deri > 0 Then
        fr_ini = (fr_ini - 0.25)
        caso = 2
    End If
'dados estão entre limite inf e sup
Elseif mediai > lil And mediai < lsl Then
    For k = 1 To UBound(dados, 2)
        If dados(1, k) > lsl Then
            Exit For
        End If
    Next k
    For j = k To UBound(dados, 2)
        If dados(1, j) <= lil Then
            Exit For
        End If
    Next j
'funcao positiva
If mediai > 0 Then
    'derivada positiva -13º - ok

```

```

If deri > 0 Then
    fr_ini = (0.75 + fr_ini)
    caso = 5
'derivada negativa - 17º - ok
Elseif deri < 0 Then
    fr_ini = (0.75 - fr_ini) + 1
    caso = 6
End If
'função negativa
Elseif mediai < 0 Then
'derivada positiva - 13º - ok
If deri > 0 Then
    fr_ini = (fr_ini - 0.25) + 1
    caso = 7
'derivada negativa - 5º - ok
Elseif deri < 0 Then
    fr_ini = (0.75 - fr_ini) + 1
    caso = 8
End If
Elseif mediai = 0 Then

End If

'dados estão acima do ou no limite sup
Elseif mediai >= lsl Then
If deri < 0 Then
    fr_ini = (0.75 - fr_ini)
    caso = 3
Elseif deri > 0 Then
    fr_ini = (0.75 + fr_ini)
    caso = 4
End If
For j = 1 To UBound(dados, 2)
    If dados(1, j) <= lil Then
        Exit For
    End If
Next j
End If

'inicia contagem de cristas. Aqui dados(1,j)<=li
pi = j
arq = FreeFile
Open "_minimo.dat" For Output As #arq
'Write #arq, dados(0, j)
Write #arq, "Nr Osc", "Tempo", "Desloc"
Do While j <= UBound(dados, 2)
    'procura valor maior que limite superior
    For i = j To UBound(dados, 2)
        If dados(1, i) >= lsl Then Exit For
    Next i
    'conta oscilação
    If i <= UBound(dados, 2) Then
        If dados(1, i) >= lsl Then
            conta_crista = conta_crista + 1

```

```

        dados(2, i) = -1
        pi = i
        Write #arq, (conta_crista + fr_ini), dados(0, i), ((conta_crista
+ fr_ini) * 0.217)
    Else
        pi = UBound(dados, 2)
    End If
End If
'procura valor menor que limite inferior
For j = i To UBound(dados, 2)
    If dados(1, j) <= lil Then Exit For
Next j
Loop
wfr_fin = fr_osc_final(Cnt(med.Text))
conta_crista = conta_crista + wfr_fin + fr_ini
On Error Resume Next
Write #arq, (conta_crista), dados(0, i), ((conta_crista) * 0.217)
Close #arq
tmsg.Text = "Fração Inicial:" & fr_ini & vbNewLine & "Média Inicial:"
& mediai & vbNewLine & "Nº Oscilações:" & conta_crista & vbNewLine &
"Deslocamento(micra):" & ((conta_crista * 0.6328 / 2 * 1.00027)) &
vbNewLine & "Ponto Inicial:" & pi & "->" & dados(0, pi) & vbNewLine
& "Ponto Final:" & pf & "->" & dados(0, pf) & vbNewLine & "ultima
media/tum:" & media & "->" & dados(0, tum) & vbNewLine &
"Derivada inicial :" & deri & caso & vbNewLine & "Fração Final:" &
wfr_fin & vbNewLine & tmsg.Text

If grava.Value = 1 Then
    'l0 =
Data:Arquivo:Duração:Lim.Inf.:Lim.Sup:%Med:NrMed:Min:Máx:Fr.Ini:Fr.Fin
:Nr.Osc
    l1 = Date & ";" & arq_ori.FileName & ";" & wtempo & ";" & li.Text
& ";" & ls.Text & ";" & pc.Text & ";" & med.Text & ";" & dados(1, t0)
& ";" & dados(1, t1) & ";" & fr_ini & ";" & wfr_fin & ";" &
conta_crista & ";" & ((conta_crista * 0.6328 / (2 * 100027))) & ";" &
suaviza.Text & ";" & obs.Text
    arq = FreeFile
    Open "resultado_esp.dat" For Append As #arq
    Print #arq, l1
    Close #arq
End If
End Function
Function fr_osc_final(wnpm As Integer) As Double
Dim mediaf, fr_fin
'variaveis limites
lsl = Cdbl(ls.Text)
lil = Cdbl(li.Text)

'tira media final
npm = wnpm
media = 0
For i = UBound(dados, 2) To (UBound(dados, 2) - wnpm + 1) Step -1
    media = media + dados(1, i)
Next i
media = media / npm
mediaf = media

```

```

'verifica sinal da derivada final
prc = Cdbl(pc.Text) / 100
j = i - 1
Do While True
  If (j - wnpm) <= 1 Then
    Exit Do
  End If
  media = 0
  For i = j To (j - wnpm + 1) Step -1
    media = media + dados(1, i)
  Next i
  media = media / npm
  If (Abs((media - mediaf)) >= prc * Abs(mediaf)) And (media - mediaf)
> 0 Then
    deri = -1
    Exit Do
  End If
  If (Abs((media - mediaf)) >= prc * Abs(mediaf)) And (media - mediaf)
< 0 Then
    deri = 1
    Exit Do
  End If
End Do

```

```

j = i
Loop

```

```

'calcula fração de oscilação final
If mediaf >= 1 Then
  Arccos = 0
ElseIf mediaf <= -1 Then
  Arccos = 3.14159265358979
Else
  Arccos = Atn(-mediaf / Sqr(-mediaf * mediaf + 1)) + 2 * Atn(1)
End If
fr_fin = Arccos / (2 * 3.14159265358979)
'media final menor que limite inferior
If mediaf < lil Then
  If deri > 0 Then
    fr_osc_final = 1.25 - fr_fin
    cf = 1
  ElseIf deri < 0 Then
    fr_osc_final = 0.25 + fr_fin
    cf = 2
  End If
End If

```

```

'media final maior que limite superior
ElseIf mediaf > lsl Then
  If deri > 0 Then
    fr_osc_final = 0.25 - fr_fin
    cf = 3
  ElseIf deri < 0 Then
    fr_osc_final = 0.25 + fr_fin
    cf = 4
  End If
End If

```

```

'media final entre os dois limites

```

```

Else
  If mediaf > 0 Then
    If deri > 0 Then
      fr_osc_final = 1.25 - fr_fin
      cf = 5
    ElseIf deri < 0 Then
      fr_osc_final = 0.25 + fr_fin
      cf = 6
    End If
  ElseIf mediaf < 0 Then
    If deri > 0 Then
      fr_osc_final = 1.25 - fr_fin
      cf = 7
    ElseIf deri < 0 Then
      fr_osc_final = 0.25 + fr_fin
      cf = 8
    End If
  End If
End If
tmsg.Text = "Derivada Final /caso:" & deri & cf

```

```

End Function
Private Sub ajusta_Click()

```

```

End Sub

```

```

Private Sub arq_des_Change()
If arq_des.Text <> "" Then
  trata.Enabled = True
End If

```

```

End Sub

```

```

Private Sub arq_ori_DbClick()
Dim Linha As String
Dim te, c1, c2 As Double
Dim wdados() As Double
'Dim d, suave As Long
Open dir_ori.Path & "\" & arq_ori.FileName For Input As #1
Input #1, te, Linha
  wtempo = te
  'msg.Caption = wtempo

```

```

c = 0
  prog.Line (0, 0)-(prog.Width, prog.Height - 75), RGB(80, 80, 80), BF
  lprog.Caption = 0 & "%"
  lprog.Refresh
soma = 0
d = 0
suave = CInt(suaviza.Text)
'msg.Caption = suave & suaviza.Text

```

```

'msg.Refresh
ReDim wdados(1 To suave)
Do While Not EOF(1)
    Input #1, te, c1, c2
    If c1 <> 0 Then
        c = c + 1
        If d < suave Then
            d = d + 1
            wdados(d) = c1
            soma = soma + c1
        End If
        If d = suave Then
            soma = soma - wdados(1) + c1
            For i = 1 To (suave - 1)
                wdados(i) = wdados(i + 1)
            Next
            wdados(suave) = c1
        End If
        ReDim Preserve dados(0 To 2, 1 To c)
        dados(0, c) = te
        dados(1, c) = soma / d
        dados(2, c) = c2
        If Int(c / 10) = c / 10 Then
            prog.Line (0, 0)-(Loc(1) / LOF(1)) * 128.2 * prog.Width,
            prog.Height - 75, vbGreen, BF
            lprog.Caption = Int((Loc(1) / LOF(1)) * 12820) & "%"
            lprog.Refresh
        End If
    End If
Loop
barra.Max = UBound(dados, 2) / 100
Close #1
MsgBox ("Vetor Carregado: " & c & " pontos")
End Sub

Private Sub barra_Change()
h = desenha()

End Sub

Private Sub captura_Click()

Dim DD(12)
'CANAL 1
wpara = 0
Do While True
DoEvents
If wpara = 1 Then Exit Do

valor = 0
Out &H3BC, 6 ' disable
Out &H3BC, 4 ' enable cn1/ start/ clk em 0

*****
*****


```

```

' pulsos iniciais ( sao importantes! sem ele o AD nao funciona
corretamente.
Out &H3BC, 5 ' enable cn1/ clk em 1
Out &H3BC, 4 ' enable cn1 /clk em 0
Out &H3BC, 5 ' enable cn1/ clk em 1
*****
*****
For d = 11 To 0 Step -1
Out &H3BC, 4 'clk _____ 0
Out &H3BC, 5 'clk _|~|_ 1
Out &H3BC, 4 'clk ---- 0

DD(d) = (128 And Inp(&H3BD)) / 128
DD(d) = 1 And Not DD(d)
valor = valor + DD(d) * 2 ^ d
Next d

volts = 3.06 * valor / 4096

'#####
#####

'CANAL 2

Dim DDD(12)
valorb = 0
Out &H3BC, 6 ' disable
Out &H3BC, 2 ' enable cn2/ start/ clk em 0

*****
*****

' pulsos iniciais ( sao importantes! sem ele o AD nao funciona
corretamente.
Out &H3BC, 3
Out &H3BC, 2
Out &H3BC, 3
*****
*****

For d = 11 To 0 Step -1
Out &H3BC, 2 'clk 0
Out &H3BC, 3 'CLK 1
Out &H3BC, 2 'CLK 0

DDD(db) = (128 And Inp(&H3BD)) / 128
DDD(db) = 1 And Not DDD(db)
valorb = valorb + DDD(db) * 2 ^ d
Next d

voltsb = 3.04 * valorb / 4096
'msg.Caption = voltsb & volts
'msg.Refresh
Loop
'#####
#####
'

```

```

'| D0 | D1 | D2 | Canal | N$ |
#####
'| CLK | CS1 | CS2 | | |
|*****|
'| 0 | 1 | 1 | Desable| 6 |
'|=====
====|
'| 0 | 0 | 1 | CN1 | 4 |
'|
=====
==|
'| 1 | 0 | 1 | CN1 | 5 |
'|#####|
'| 0 | 1 | 1 | Desable| 6 |
'|=====
====|
'| 0 | 1 | 0 | CN2 | 2 |
'|
=====
==|
'| 1 | 1 | 0 | CN2 | 3 |
'|#####|

MsgBox "fim"
End Sub

Private Sub Command1_Click()
Unload Me
End Sub

Private Sub conta_Click()
h = conta_osc()
End Sub

Private Sub coord_marca_LostFocus()
h = desenha
End Sub

Private Sub default_Click()
desl.Value = 0
tempo.Value = 15
multy.Value = 1000
End Sub

Private Sub desl_Change()
h = desenha()
End Sub

Private Sub dir_ori_Change()
arq_ori.Path = dir_ori.Path
End Sub

Private Sub drv_ori_Change()

```

```

dir_ori.Path = drv_ori.Drive
End Sub

Private Sub esp_ponto_Change()
h = desenha
End Sub

Private Sub Form_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
'delete 46
If KeyCode = 113 Then
t0 = indsel
ti.Caption = t0 & vbNewLine & dados(0, t0) & vbNewLine & dados(1, t0)
h = desenha()
ElseIf KeyCode = 114 Then
t1 = indsel
tf.Caption = t1 & vbNewLine & dados(0, t1) & vbNewLine & dados(1, t1)
h = desenha()
ElseIf KeyCode = 46 Then
For i = indsel To UBound(dados, 2) - 1
dados(0, i) = dados(0, i + 1)
dados(1, i) = dados(1, i + 1)
dados(2, i) = dados(2, i + 1)
Next i
h = desenha()
ElseIf KeyCode = 116 Then
arq_ori.Refresh
End If

End Sub

Private Sub Form_Load()
dir_ori.Path = "e:\tp\tpu"
t0 = 1
t1 = 1

End Sub

Private Sub im_MouseDown(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)
im.AutoRedraw = True
End Sub

Private Sub im_MouseMove(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)

lin = Int(Y / 15)
col = Int(X / 15)
If Button = 0 Then
y0 = lin
x0 = col
ElseIf Button = 1 Then
im.AutoRedraw = False
h = desenha()
im.Line (x0 * 15, y0 * 15)-(col * 15, lin * 15), RGB(0, 255, 0), B
y1 = lin
x1 = col

```

```

End If

End Sub

Private Sub im_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single,
Y As Single)
If x1 < x0 Then
    indsel = x1
    x1 = x0
    x0 = indsel
End If
If y1 < y0 Then
    yp1 = y1
    y1 = y0
    y0 = yp1
End If
    indsel = 0
    'xp2 = 0
    im.Line (x0 * 15, y0 * 15)-(x1 * 15, y1 * 15), RGB(255, 0, 0), B
    For i = 1 To UBound(coord, 2)
        If (coord(2, i) / 15 > x0 And coord(2, i) / 15 < x1) And (coord(3, i)
/ 15 > y0 And coord(3, i) / 15 < y1) Then
            indsel = coord(4, i)
            '    xp2 = i
            Exit For
        End If
    Next i
    If indsel = 0 Then MsgBox ("Nenhum Ponto Selecionado")
End Sub

Private Sub lcoan_Click()

End Sub

Private Sub li0_Click()
h = desenha
End Sub

Private Sub Linha_Click()
h = desenha()
End Sub

Private Sub marca_Click()
h = desenha()
End Sub

Private Sub multy_Change()
h = desenha()
End Sub

Private Sub para_Click()
gera.Show vbModal
End Sub

```

```

Private Sub pcap_Click()
wpara = 1
End Sub

Private Sub ponto_Click()
h = desenha()
End Sub

Private Sub tempo_Change()
h = desenha()
End Sub

Private Sub trata_Click()
h = centra_normaliza()
If cn.Value = 1 Then h = normaliza()

h = conta_osc()

'For i = 1 To UBound(coord, 2)
'    im.Circle (coord(2, i), coord(3, i)), 20, vbRed

'Next i
End Sub

Private Sub y_Change()
h = desenha
End Sub

```

## Tratamento de Imagens – Método Espacial

```

Dim diminuiF As Double
Dim aut As Long
Dim ltxy() As Double
Function det_fase(autom As String)

    Dim ix3 As Integer
    Dim ix1 As Integer
    Dim vet_fase() As Double
    Dim vet_faux() As Double
    Dim vet_cris() As Double
    'Dim agr, redi As Integer
    Dim temp, coss, fas As Double
    Dim al, bl, cl, dp, lil, lsl, min As Double
    Dim conta As Long
    Dim crista As Double

    arq = FreeFile
    Close
    Open Dir_des.Path & "\\" & arq_des.Text & "_fase.dat" For Input As
#arq

    Input #arq, temp, fas, coss
    redi = 1

```

```

Do Until EOF(arq)
    Input #arq, temp, fas, coss
    ReDim Preserve vet_fase(1 To 4, 1 To redi)
    vet_fase(1, redi) = temp
    vet_fase(2, redi) = coss
    vet_fase(3, redi) = fas
    redi = redi + 1
Loop
Close

ti = vet_fase(1, 1)
tf = vet_fase(1, UBound(vet_fase, 2))
diminuiF = ((ti + tf) / 2)
For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    vet_fase(1, i) = vet_fase(1, i) - diminuiF
Next i

lil = Cdbl(li.Text)
lsl = Cdbl(ls.Text)
prog.Refresh
conta = 0
For m = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    'anda até achar valor menor que lil
    For i = m To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, i) < lil Then Exit For
    Next i
    'continua ate achar valor maior que lsl
    For j = i To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, j) > lsl Then Exit For
    Next j
    'volta até achar valor menor que lil e armazena
    For k = j To 1 Step -1
        If k > UBound(vet_fase, 2) Then Exit For
        If vet_fase(2, k) < lil Then
            ix1 = k
            Exit For
        End If
    Next k
    'continua do valor maior que lsl ate achar valor menor que lil e armaz
    For k = j To UBound(vet_fase, 2)
        If vet_fase(2, k) < lil Then
            ix3 = k
            Exit For
        End If
    Next k
    m = k
    If ix3 > 0 Then
        h = smqd(vet_fase(), ix1, ix3, 2)
    Else
        wpara = 3
        Exit For
    End If
    crista = 0
    If abc(2) <> 0 Then
        crista = -abc(1) / (2 * abc(2))
    End If

```

```

If conta = 0 Then
    prv = crista

End If
conta = conta + 1
ReDim Preserve vet_cris(1 To 3, 1 To conta)
vet_cris(1, conta) = conta
vet_cris(2, conta) = crista
prog.Line (0, 0)-(m / UBound(vet_fase, 2)) * prog.Width, prog.Height -
75), vbGreen, BF
lprog.Caption = CInt((m / UBound(vet_fase, 2)) * 100) & "%"
lprog.Refresh
If crista <> 0 And crista <> ulv Then
    ulv = crista
    conta_2 = conta
End If
Next m

'ajuste grosseiro
'determina lambda
lambda = (ulv - prv) / (conta_2 - 1)
'determina B=2*pi/lambda do cos(bx)
b = (3 * Atn(1#)) / lambda
'determina a de cos(bx+a)
a = -b * prv

'ajuste fino
c = 0
k = 0
ag = a
bg = b
Do While k <= CInt(loop_ger.Text)
    k = k + 1
    If cpq.Value = 1 Then
        cl = melhora_par(vet_fase(), c, "c", "t", fll, CInt(k))
        c = cl
    Else
        c = 0
        cl = 0
    End If
    bl = melhora_par(vet_fase(), b, "b", "t", fll, CInt(k))
    b = bl
    al = melhora_par(vet_fase(), a, "a", "t", fll, CInt(k))
    a = al
Loop
bv = b
av = a
cv = c
For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
    vet_fase(1, i) = vet_fase(1, i) + diminuiF
Next i
b = bv - (2 * cv * diminuiF)
a = av - (bv * diminuiF) + (cv * (diminuiF ^ 2))
k = 0
Do While k <= CInt(loop_ger.Text)
    k = k + 1
    bl = melhora_par(vet_fase(), b, "b", "t", fll, CInt(k))

```

```

b = bl
al = melhora_par(vet_fase(), a, "a", "t", fil, CInt(k))
a = al
Loop
pi = (4 * Atn(1#))

If autom = "S" Then
    arquaux2 = FreeFile
    Open Dir_des.Path & "\\\" &
"Res_final_por_grupo_sme_det_fase.dat" For Append As #arquaux2
    Write #arquaux2, arq_des.Text, (c * 0.217) / (2 * pi), (b * 0.217) /
(2 * pi), (a * 0.217) / (2 * pi), tensao
    Close #arquaux2
End If

' For i = 1 To UBound(vet_fase, 2)
' X = (c * (vet_fase(1, i) ^ 2)) + (b * vet_fase(1, i)) + a
' pa = X / (2 * pi)
' If i = 1 Then
'     inc = pa
' End If
' pa = (pa - inc) * 0.217
' 'onde 0.217 é deslocamento de uma oscilação em um
' cristas = "-"
' If i <= UBound(vet_cris, 2) Then cristas = vet_cris(2, i)
'     vet_fase(4, i) = pa
' Next i
' a = (a * 0.217) / (2 * pi)
' b = (b * 0.217) / (2 * pi)
' c = (c * 0.217) / (2 * pi)
'arquaux = FreeFile
'Open Dir_des.Path & "\\\" & "Res_final_por_grupo_sme.dat" For
Append As #arquaux
'Write #arquaux, vet_fase(1, LBound(vet_fase, 2)), vet_fase(1,
UBound(vet_fase, 2)), c, b, a, tensao

'Close
End Function
Function tratamento_fino()
Dim pl As Double
Dim al As Double
Dim bl As Double
Dim cl As Double
Dim aa As Double
Dim ba As Double
Dim ca As Double
Dim v_erro_a As New Collection
Dim v_erro_b As New Collection
Dim v_erro_c As New Collection
Dim v_pl_a As New Collection
Dim v_pl_b As New Collection
Dim v_pl_c As New Collection
c = 0
k = 0
aa = a
ba = b

```

```

ca = c
msg.Caption = "ATENÇÃO !!!!!!! ERRO NA FUNÇÃO MELHORAPAR LINHA
XXX DESTE MODULO"
msg.Refresh
delay (5000)
' COMENTEI AQUI PARA COMPILAR O PROGRAMA
'Do While k <= CInt(loop_ger.Text)
' cl = melhora_par(dados_adq(), c, "c")
' c = cl
' bl = melhora_par(dados_adq(), b, "b")
' b = bl
' al = melhora_par(dados_adq(), a, "a")
' a = al
' k = k + 1
'Loop
Y = Cos(a + (b * x0) + (c * (x0 ^ 2)))
For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    If mos_gra.Value = Checked Then
        im.Circle (dados_adq(1, i) * 30, Cos(a + (b * dados_adq(1, i))) *
100 + 900), 10, vbWhite

        End If
        'If sal_adq.Value = Checked Then Write #arqix, dados_adq(1, i);
dados_adq(2, i); Cos(a + (b * dados_adq(1, i)) + (c * (dados_adq(1, i)
^ 2))); Cos(aa + (ba * dados_adq(1, i)) + (ca * (dados_adq(1, i) ^ 2)));
media_intensidade(1, i); media_intensidade(2, i)
    Next i
End Function
Function tratamento_grossoiro()
Dim redimensiona As Integer
Dim lil, lsl, dx, lambda, crista As Double
Dim bl As Double
Dim prv As Integer
Dim sv As Integer
lil = CDBl(li.Text)
lsl = CDBl(ls.Text)
prv = 0
sv = 0
lambda = 0
a = 0
b = 0
c = 0
crista = 0
' faz média grosseira de lambda
ReDim dados_cen(1 To 1)
redimensiona = 0
For ml = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    For j = ml To UBound(dados_adq, 2)
        If dados_adq(2, j) < lil Then
            Exit For
        End If
    Next j

    For i = j To UBound(dados_adq, 2)
        If dados_adq(2, i) > lsl Then Exit For
    Next i

```



```

For k = i To 1 Step -1
  If k > UBound(dados_adq, 2) Then Exit For
  If dados_adq(2, k) < lil Then
    prv = k
    Exit For
  End If
Next k
For j = i To UBound(dados_adq, 2)
  If dados_adq(2, j) < lil Then
    sv = j
    Exit For
  End If
Next j
If j < UBound(dados_adq, 2) Then
  h = smqd(dados_adq(), prv, sv, 2)
  redimensiona = redimensiona + 1
  ReDim Preserve dados_cen(1 To redimensiona)
  dados_cen(redimensiona) = -(abc(1) / (2 * abc(2)))
End If
ml = j
Next ml
If mos_gra.Value = Checked Then
  For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    im.Circle (dados_adq(1, i) * 30, (dados_adq(2, i) * 100) + 1200),
10, vbRed
    If i <= UBound(dados_cen, 1) Then
      'im.Circle (CInt(dados_cen(i)) * 30, 1400), 10, vbBlue
    End If
  Next i
End If
'determina b da expressão cos(a + bx)
lambda = 0
For i = 1 To UBound(dados_cen, 1)
  If i <= (UBound(dados_cen, 1) - 1) Then
    lambda = lambda + (dados_cen(i + 1) - dados_cen(i))
  End If
Next i
On Error GoTo sai
lambda = lambda / (UBound(dados_cen, 1) - 1)
b = (8 * Atn(1#)) / lambda
'*****determina "a" de modo muito grosseiro
' acha o valor do x obs
For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
  If dados_adq(1, i) >= xpoll Then
    x0 = dados_adq(1, i)
    Exit For
  End If
Next i
' anda pra frente até achar um valor moir igual a lsl e
For j = i To UBound(dados_adq, 2)
  If dados_adq(2, j) >= lsl Then Exit For
Next j
' volta até achar um valor menor que lil e armazena-o
For k = j To 1 Step -1
  If dados_adq(2, k) <= lil Then
    prv = k
    Exit For

```

```

End If
Next k

' anda pra frente a partir do ponto maior até achar valor <lil e armazena
For k = j To UBound(dados_adq, 2)
  If dados_adq(2, k) <= lil Then
    sv = k
    Exit For
  End If
Next k
h = smqd(dados_adq(), prv, sv, 2)
crista = -abc(1) / (2 * abc(2))
'msg.Caption = "x0=" & x0 & vbNewLine & "crista=" & crista &
vbNewLine & "b=" & B & vbNewLine

dx = (Int(crista / lambda) * lambda) - crista
'a = ((8 * Atn(1#)) * dx) / lambda
a = -crista * b
If mos_gra.Value = Checked Then
  For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    im.Circle (dados_adq(1, i) * 30, Cos(a + (b * dados_adq(1, i))) *
100 + 1000), 10, vbGreen
  Next i
  im.Circle (crista * 30, 1200), 20, vbWhite
  im.Circle (x0 * 30, 1200), 20, vbYellow
End If
X = Cos(a + (b * x0))
If 5 = 6 Then
sai:
  wpara = 2
  Exit Function
End If
End Function

Function intensidade_cor(wx, wy) As Double

  k = Hex(im.Point(wx, wy))
  If azul.Value = True Then w = Left(k, 2) ' vermelho
  If verde.Value = True Then w = Mid(k, 3, 2) 'verde
  If vermelho.Value = True Then w = Right(k, 2) 'Azul

  ' msg.Caption = k & vbNewLine & w
  ' msg.Refresh
  ' delay (500)

  c = 0
  For l = 0 To Len(w) - 1
    G = 0
    If l = 0 Then
      h = Right(w, 1)
    ElseIf l = 1 And Len(w) = 2 Then
      h = Left(w, 1)
    Else: GoTo prox
    End If
    If h < 10 Then G = h * (16 ^ l): GoTo prox

```

```

        If h = "F" Then G = 15 * (16 ^ l): GoTo prox
        If h = "E" Then G = 14 * (16 ^ l): GoTo prox
        If h = "D" Then G = 13 * (16 ^ l): GoTo prox
        If h = "C" Then G = 12 * (16 ^ l): GoTo prox
        If h = "B" Then G = 11 * (16 ^ l): GoTo prox
        If h = "A" Then G = 10 * (16 ^ l)
prox:
        c = c + G
    Next l
    intensidade_cor = c

End Function
Function tratamento() As Double
Dim ypl, yplf As Double
Dim xpl, xplf As Double
Dim conta As Long
Dim pas As Integer
If (x0 > x1 And Abs(coan) <= 1) Or (y0 > y1 And Abs(coan) > 1) Then
    Y2 = y0
    X2 = x0
    y0 = y1
    x0 = x1
    y1 = Y2
    x1 = X2
End If
tratamento = 0
pas = 0
fil.im.Refresh
fil.im.Line (x0, y0)-(x1, y1), vbWhite
coanp = -(1 / coan)
conta = 0
If Abs(coan) <= 1) Then
    For ypl = CInt(y0 - (x1 / 2)) To CInt(y0 + (x1 / 2))
        xpl = ((ypl - y0) / coanp) + x0
        ' fil.im.PSet (xpl, ypl), vbRed
        For X = xpl To (xpl + (x1 - x0)) Step 15
            Y = coan * (X - xpl) + ypl
            tratamento = tratamento + intensidade_cor(CInt(X), CInt(Y))
            conta = conta + 1
        ' fil.im.PSet (X, Y), vbGreen

        Next X
        If pas = 1 Then
            pas = 2
            yplf = Y
            xplf = X
            comp = CInt(Sqr(((xplf - xpl) ^ 2) + ((yplf - ypl) ^ 2))) / 15
        End If
    Next ypl
Else
    For xpl = CInt(x0 - (x1 / 2)) To CInt(x0 + (x1 / 2))
        ypl = coanp * (xpl - x0) + y0
        ' fil.im.PSet (xpl, ypl), vbRed
        For Y = ypl To (ypl + (y1 - y0)) Step 15
            X = ((Y - ypl) / coan) + xpl
            tratamento = tratamento + intensidade_cor(CInt(X), CInt(Y))
            conta = conta + 1

```

```

        ' fil.im.PSet (X, Y), vbGreen
        If pas = 0 Then
            yplf = Y
            xplf = X
            pas = 1
        End If

    Next Y
    If pas = 1 Then
        pas = 2
        yplf = Y
        xplf = X
        comp = CInt(Sqr(((xplf - xpl) ^ 2) + ((yplf - ypl) ^ 2))) / 15
    End If

Next xpl
End If
tratamento = tratamento / conta
End Function
Function centra_normaliza()
'OSILA EM TORNO DO ZERO PARA ND=0
conta = 0
For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    conta = conta + dados_adq(2, j)
Next j
conta = conta / UBound(dados_adq, 2)
ReDim dados_cen(1 To 2, 1 To UBound(dados_adq, 2))
For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    dados_cen(1, j) = dados_adq(1, j)
    dados_cen(2, j) = dados_adq(2, j) - conta
Next j

'NORMALIZAÇÃO DAS OSCILAÇÃO PARA ND=0

conta = 0
For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
    conta = conta + (dados_cen(2, j) ^ 2)
Next j
ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To UBound(dados_cen, 2))
conta = Sqr(conta / (UBound(dados_cen, 2) / 2))
For j = 1 To UBound(dados_cen, 2)
    dados_adq(2, j) = dados_cen(2, j) / conta
    dados_adq(1, j) = dados_cen(1, j)
Next j
' MOSTRA GRÁFICOS
' If mos_gra.Value = Checked Then
' For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
' If j > 1 Then im.Line ((15 * (j - 1)), (200 * dados_adq(2, j - 1))
+ 2000)-((15 * j), (200 * dados_adq(2, j)) + 2000), vbRed
' im.Circle ((15 * j), (200 * dados_adq(2, j)) + 2000), 16,
vbYellow
' Next j
' End If
End Function

Private Sub arq_des_Change()

```

```

If arq_des.Text <> "" Then
    trata.Enabled = True
End If

End Sub

Private Sub arq_ori_Click()
w = dir_ori.Path + "\" + arq_ori.FileName
im.Picture = LoadPicture(w)
End Sub

Private Sub auto_Click()
If auto.Value = 1 Then trata.Enabled = True
End Sub

Private Sub Command1_Click()
Unload Me
End Sub

Private Sub Command2_Click()
hg = 200
Y = CDb1(wvy.Text)
h = mostra_fase(fil)
End Sub

Private Sub determinafase_Click()
Dim pi As Double
pi = (4 * Atn(1#))
h = det_fase("S")
End Sub

Private Sub dir_ori_Change()
arq_ori.Path = dir_ori.Path
End Sub

Private Sub drv_ori_Change()
dir_ori.Path = drv_ori.Drive
End Sub

Private Sub Form_KeyDown(KeyCode As Integer, Shift As Integer)
If KeyCode = 113 Then
    arq_ini.Text = arq_ori.FileName

ElseIf KeyCode = 114 Then
    arq_fin.Text = arq_ori.FileName
End If
If KeyCode = 115 Then
    flr.Show vbModal
End If
If x0 > 0 And y0 > 0 And x1 > 0 And y1 > 0 Then
'desloca o retangulo
    If Shift = 4 Then
        If KeyCode = 40 Then
            y0 = y0 + 15
            y1 = y1 + 15
        End If
        If KeyCode = 38 Then

```

```

            y0 = y0 - 15
            y1 = y1 - 15
        End If
        If KeyCode = 37 Then
            x0 = x0 - 15
            x1 = x1 - 15
        End If
        If KeyCode = 39 Then
            x0 = x0 + 15
            x1 = x1 + 15
        End If
        h = preview()
    End If
' altera largura do retangulo
    If Shift = 2 Then
        If KeyCode = 38 Then
            x1 = x1 + 15
        ElseIf (KeyCode = 40 And x1 > 1) Then
            x1 = x1 - 15
            If x1 < 15 Then x1 = 15
        End If
' altera comprimento do retangulo
        If KeyCode = 37 Then
            If Abs(coan) > 1 Then
                y1 = y1 + 15
            Else
                x1 = x1 + 15
            End If
        ElseIf KeyCode = 39 Then
            If Abs(coan) > 1 Then
                y1 = y1 - 15
            Else
                x1 = x1 - 15
            End If
        End If
        h = preview()
        lcr.Caption = comp
        lcr.Refresh
        llr.Caption = x11
        llr.Refresh
    End If
' rotaciona o retangulo
    If Shift = 1 Then
        If KeyCode = 38 Then
            coan = coan - (0.01)
        ElseIf KeyCode = 40 Then
            coan = coan + (0.01)
        End If
        lcoan.Caption = coan
        lcoan.Refresh
        h = preview()
    End If
    If Shift = 4 Then
        h = preview()
    End If
End If

```

```

End Sub

Private Sub Form_Load()
x0 = 0
y0 = 0
x1 = 0
y1 = 0
x11 = 15
msg.Caption = "Determine a Altura e inclinação do Retângulo"
h = le_conf(fil)
On Error Resume Next
im.Picture = LoadPicture(dir_ori.Path & "\" & arq_ini.Text)
End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
h = grava_conf(fil)
End Sub

Private Sub im_MouseMove(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)
    coord.Caption = "X:" & X / 15 & vbNewLine & "Y:" & Y / 15
    coord.Refresh
    If Button = 0 Then
        x11 = X
        x12 = Y
    ElseIf Button = 1 Then
        x0 = x11
        y0 = x12
        x1 = X
        y1 = Y
        im.AutoRedraw = False
        im.Refresh
        im.Line (x0, y0)-(x1, y1), RGB(255, 255, 255)
        If (x1 <> x0) Then coan = (y1 - y0) / (x1 - x0)
        lcoan.Caption = coan
        lcoan.Refresh
    End If
End Sub

Private Sub im_MouseUp(Button As Integer, Shift As Integer, X As Single, Y As Single)
msg.Caption = "F4 ou ctrl + seta: Altera Dimensão do Retângulo" &
vbNewLine & "Shift + seta: Rotaciona" & vbNewLine & "Alt + seta:
Desloca"
h = preview()
pre.Enabled = True
arq_des.Enabled = True
End Sub

Private Sub limpa_Click()
w = dir_ori.Path + "\" + arq_ori.FileName
im.Picture = LoadPicture(dir_ori.Path + "\" + arq_ini.Text)
x0 = 0
y0 = 0
x1 = 0
y1 = 0

```

```

x11 = 0
End Sub

Private Sub para_Click()
wpara = 1
End Sub

Private Sub pre_Click()
h = preview()
End Sub

Private Sub trata_Click()
geral = 1
Dim vetor_arq As New Collection
Dim pri_vez As Integer
Dim arq As Integer

Dim hora As Long
Dim minuto As Long
Dim segundo As Long
Dim automatiza() As String
Dim Cxy As Integer
Dim p_a() As Double
Dim p_b() As Double
Dim p_c() As Double
Dim delta_fi_xy() As Double
pi = (4 * Atn(1#))
If auto.Value = 1 Then

    arq = FreeFile
    Open "automatiza.dat" For Input As #arq
    redi = 1
    redia = 0
    Do Until EOF(arq)
        Line Input #arq, Linha
        redia = redia + 1
        vetor = Split(Linha, ",")
        ' msg.Caption = vetor(0) & vbNewLine & vetor(1) & vbNewLine &
vetor(2) & vbNewLine & vetor(3)
        ' msg.Refresh
        ' delay (1000)
    If UBound(vetor) > 2 Then
        If vetor(4) = "S" Then
            ini = vetor(0)
            fin = vetor(1)
            des = vetor(2)
            tensaos = vetor(3)
            If redia = 1 Then ini = Mid(ini, 2, Len(ini) - 1)
            If Len(ini) > 3 And Len(fin) > 3 And Len(des) > 1 Then
                ReDim Preserve automatiza(1 To 4, 1 To redi)
                automatiza(1, redi) = ini
                automatiza(2, redi) = fin
                automatiza(3, redi) = des
                automatiza(4, redi) = tensaos
                ini = ""
                fin = ""
                des = ""
            End If
        End If
    End Do
End Sub

```

```

        tensaos = ""
        redi = redi + 1
    End If
End If
End If
Loop
Close

ElseIf auto.Value = 0 Then
    ReDim automatiza(1 To 3, 1 To 1)
    automatiza(1, 1) = arq_ini.Text
    automatiza(2, 1) = arq_fin.Text
    automatiza(3, 1) = arq_des.Text
End If

For aut = 1 To UBound(automatiza, 2)
    If auto.Value = 1 Then tensao = Cdbl(automatiza(4, aut))
    diminui = 0
    If aut = 1 Then
        x1e = x1
        y1e = y1
        x0e = x0
        y0e = y0
        coane = coan
        xp1e = xp1
        xp2e = xp2
        xp3e = xp3
        xp4e = xp4
        yp1e = yp1
        yp2e = yp2
        yp3e = yp3
        yp4e = yp4
    Else
        x1 = x1e
        y1 = y1e
        x0 = x0e
        y0 = y0e
        coan = coane
        xp1 = xp1e
        xp2 = xp2e
        xp3 = xp3e
        xp4 = xp4e
        yp1 = yp1e
        yp2 = yp2e
        yp3 = yp3e
        yp4 = yp4e
    End If
    arq_ini.Text = automatiza(1, aut)
    arq_fin.Text = automatiza(2, aut)
    arq_des.Text = automatiza(3, aut)
    arq_ini.Refresh
    arq_fin.Refresh
    arq_des.Refresh
    pri_vez = 0
    msg.Caption = ""
    arq = FreeFile

```

```

Open Dir_des.Path & "\" & arq_des.Text & "_fase.dat" For Output As
#arq
For i = 1 To vetor_arq.Count
    vetor_arq.Remove (1)
Next i
For i = 0 To arq_ori.ListCount - 1
    If arq_ori.List(i) = arq_ini.Text Then pri_vez = 1
    If pri_vez = 1 Then vetor_arq.Add arq_ori.List(i)
    If arq_ori.List(i) = arq_fin.Text Then Exit For
Next i
para.Enabled = True
wpara = 0
pri_vez = 0
desloca = 1
mava = 0
meva = 999999999
For mm = 1 To vetor_arq.Count
    nome_arq = vetor_arq(mm)
    msg.Caption = nome_arq & vbNewLine & " grupo " & aut & " de
" & UBound(automatiza, 2)
    msg.Refresh
    w = dir_ori.Path + "\" + nome_arq
    im.Picture = LoadPicture(w)
    im.Refresh
    horas = Right(nome_arq, 18)
    h = (CInt(Left(horas, 2)))
    hora = (h * 3600)
    minuto = ((CInt(Mid(horas, 4, 2)) * 60))
    segundo = ((CInt(Mid(horas, 7, 2))))
    If pri_vez = 0 Then
        hora_pri_arq_gru = (hora + minuto + segundo)
        horai = CInt(Mid(hi.Text, 1, 2))
        hora_pri_arq = horai * 3600 + CInt(Mid(hi.Text, 4, 2)) * 60 +
CInt(Mid(hi.Text, 7, 2)) * 1
        pri_vez = 1
    End If
    hg = ((hora + minuto + segundo) - hora_pri_arq)
    h = tratamento()
    ReDim Preserve dados_adq(1 To 2, 1 To mm)
    dados_adq(1, mm) = hg
    dados_adq(2, mm) = tratamento
    If diminui = 0 Then
        If dados_adq(2, mm) > mava Then mava = dados_adq(2, mm)
        If dados_adq(2, mm) < meva Then meva = dados_adq(2, mm)
    End If
    On Error Resume Next
    Y = 1.5 - (3 * ((mava - tratamento) / (mava - meva)))
    h = mostra_fase(fil)
    prog.Line (0, 0)-(mm / vetor_arq.Count) * prog.Width, prog.Height
- 75), vbRed, BF
    lprog.Caption = CInt((mm / vetor_arq.Count) * 100) & "%"
    lprog.Refresh
    DoEvents
    If wpara <> 0 Then
        Exit For
    End If
Next mm

```

```

'If wpara = 0 Then
  h = centra_normaliza()
  For j = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    Write #arq, dados_adq(1, j), Arccos, dados_adq(2, j)
  Next j
  h = det_fase("N")
  a0 = a
  b0 = b
  c0 = c
'End If
Close
DoEvents
If wpara <> 0 Then
  Exit For
End If
If utp.Value <> 1 Then GoTo pulamp
'REPETE PROCESSO PARA TRATAR OURTOS PONTOS DA REGIÃO
ReDim Itxy(0 To mm, 0 To UBound(vx), 0 To UBound(vy))
'a0jk->valores do tempo
'ai0k->valores da coordenada x medio
'aij0 ->valores da coordenada y medio
'aijk ->intensidade do ponto de coordenadas (ai0k, aij0) capturado no
instante a0jk
ReDim p_a(0 To UBound(vx), 0 To UBound(vy))
ReDim p_b(0 To UBound(vx), 0 To UBound(vy))
ReDim p_c(0 To UBound(vx), 0 To UBound(vy))
ReDim delta_fi_xy(0 To UBound(vx), 0 To UBound(vy))
For X = 1 To UBound(vx)
  Itxy(0, X, 0) = vx(X)
  p_a(X, 0) = vx(X)
  p_b(X, 0) = vx(X)
  p_c(X, 0) = vx(X)
  delta_fi_xy(X, 0) = vx(X)
Next X
For Y = 1 To UBound(vy)
  Itxy(0, 0, Y) = vy(Y)
  p_a(0, Y) = vy(Y)
  p_b(0, Y) = vy(Y)
  p_c(0, Y) = vy(Y)
  delta_fi_xy(0, Y) = vy(Y)
Next Y
cor1 = 2
'trata as outras áreas
y_med = (y0 + y1) / 2
x_med = (x0 + x1) / 2
paso_y = Abs(y0 - y1)
Open "delme.dat" For Output As #12
For i = 0 To fl.im.Width Step 2 * x11
  For j = 0 To fl.im.Height Step 2 * paso_y
    If (CInt(fl.raio.Text) ^ 2) - ((i - (x_med)) ^ 2) >= 0 Then
      If j <= (CInt(y_med) + Sqr((CInt(fl.raio.Text) ^ 2) - ((i -
(x_med)) ^ 2))) And j >= (CInt(y_med) - Sqr((CInt(fl.raio.Text) ^ 2) - ((i -
(x_med)) ^ 2))) Then
        des_x = i - ((x0 + x1) / 2)
        des_y = j - ((y0 + y1) / 2)
        x0 = x0 + des_x
        y0 = y0 + des_y

```

```

x1 = x1 + des_x
y1 = y1 + des_y
diminui = 0
seq.Refresh
If cor1 = 2 Then
  cor1 = 4
Else
  cor1 = 2
End If
pri_vez = 0
arq = FreeFile
'arq_des.Text = ""
For ix = 1 To UBound(Itxy, 2)
  If Itxy(0, ix, 0) = i Then Exit For
Next ix
For iy = 1 To UBound(Itxy, 3)
  If Itxy(0, 0, iy) = j Then Exit For
Next iy
Open Dir_des.Path & "\" & arq_des.Text & "_fase.dat" For
Output As #arq
For mm = 1 To vetor_arq.Count
  nome_arq = vetor_arq(mm)
  msg.Caption = nome_arq & vbNewLine & " grupo " & aut &
" de " & UBound(automatiza, 2)
  msg.Refresh
  w = dir_ori.Path + "\" + nome_arq
  im.Picture = LoadPicture(w)
  im.Refresh
  horas = Right(nome_arq, 18)
  h = (CInt(Left(horas, 2)))
  hora = (h * 3600)
  minuto = ((CInt(Mid(horas, 4, 2)) * 60))
  segundo = ((CInt(Mid(horas, 7, 2))))
  If pri_vez = 0 Then
    hora_pri_arq_gru = (hora + minuto + segundo)
    horai = CInt(Mid(hi.Text, 1, 2))
    hora_pri_arq = horai * 3600 + CInt(Mid(hi.Text, 4, 2)) *
60 + CInt(Mid(hi.Text, 7, 2)) * 1
    pri_vez = 1
    msg.Caption = hora_pri_arq & vbNewLine &
hora_pri_arq_gru
  End If
  hg = ((hora + minuto + segundo) - hora_pri_arq)
  h = tratamento()
  ReDim Preserve dados_adq(1 To 2, 1 To mm)
  dados_adq(1, mm) = hg
  dados_adq(2, mm) = tratamento
  Itxy(mm, 0, 0) = hg
On Error Resume Next
Y = 1.5 - (3 * ((mava - tratamento) / (mava - meva)))
h = mostra_fase(fl)
prog.Line (0, 0)-(mm / vetor_arq.Count) * prog.Width,
prog.Height - 75), RGB(cor1 * 15, cor1 * 50, cor1 * 30), BF
lprog.Caption = CInt((mm / vetor_arq.Count) * 100) & "% "
lprog.Refresh
DoEvents
If wpara <> 0 Then Exit For

```

```

Next mm
h = centra_normaliza()
For jj = 1 To UBound(dados_adq, 2)
    Itxy(jj, ix, iy) = dados_adq(2, jj)
    Write #arq, dados_adq(1, jj), Arccos, dados_adq(2, jj)
Next jj
Close
h = det_fase("N")
p_a(ix, iy) = a
p_b(ix, iy) = b
p_c(ix, iy) = c
End If
End If
Next j
Next i
'determina delta_fi_xy(x,y) = (1/Nt)SOMATORIO{fixy_t - fizero_t}
For X = 1 To UBound(p_a, 1)
    delta_fi_xy(X, 0) = p_a(X, 0)
    For Y = 1 To UBound(p_a, 2)
        delta_fi_xy(0, Y) = p_a(0, Y)
        If p_a(X, Y) <> 0 Or p_b(X, Y) <> 0 Or p_c(X, Y) <> 0 Then
            For t = 1 To mm
                fixy_t = p_c(X, Y) * Itxy(t, 0, 0) ^ 2 + p_b(X, Y) * Itxy(t, 0, 0) + p_a(X, Y)
                fizero_t = c0 * Itxy(t, 0, 0) ^ 2 + b0 * Itxy(t, 0, 0) + a0
                delta_fi_xy(X, Y) = delta_fi_xy(X, Y) + fixy_t - fizero_t
            Next t
            delta_fi_xy(X, Y) = delta_fi_xy(X, Y) / t
        End If
    Next Y
Next X

'minimiza erro edetermina a, b e c
Dim verro() As Double
For loopgeral = 1 To 10
    Open "delmea.dat" For Output As #11
    Open "delmeb.dat" For Output As #12
    Open "delmec.dat" For Output As #13

    For param = 3 To 1 Step -1
        erro = 0
        dve = 0
        If param = 1 Then vpa = a 'parametro for a
        If param = 2 Then vpa = b 'parametro for b
        If param = 3 Then vpa = c 'parametro for c
        nle = 50
        dp = vpa * 0.002
        If param = 1 Then dp = dp / 20
        vpa = vpa - (nle / 2) * dp
        For loopesp = 1 To nle
            For t = 1 To UBound(Itxy, 1)
                For X = 1 To UBound(Itxy, 2)
                    For Y = 1 To UBound(Itxy, 3)
                        If Itxy(t, X, Y) <> 0 Then
                            If param = 1 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(vpa + b * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                            If param = 2 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a + vpa * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                            If param = 3 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a + b * t + vpa * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                        End If
                    Next Y
                Next X
            Next t
        Next loopesp
        msg.Caption = msg.Caption & param & ";"
        msg.Refresh

'pega os tres menores erros
'1°dim-> paramatro e erro
'2°dim->1°,2° e 3° menores erros
Dim m_e(1 To 2, 1 To 3) As Double
m_e(1, 1) = verro(1, 1)
m_e(1, 2) = verro(1, 2)
m_e(1, 3) = verro(1, 3)
m_e(2, 1) = verro(2, 1)
m_e(2, 2) = verro(2, 2)
m_e(2, 3) = verro(2, 3)
For minerro = 2 To UBound(verro, 2)
    If verro(2, minerro) < m_e(2, 1) Then
        m_e(1, 3) = m_e(1, 2)
        m_e(2, 3) = m_e(2, 2)
        m_e(1, 2) = m_e(1, 1)
        m_e(2, 2) = m_e(2, 1)
        m_e(1, 1) = verro(1, minerro)
        m_e(2, 1) = verro(2, minerro)
    End If
Next minerro
vpa = m_e(1, 1)
h = smqd(m_e(), 1, UBound(m_e, 2), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    vpa = -abc(1) / (2 * abc(2))
    erro = 0
    For t = 1 To UBound(Itxy, 1)
        For X = 1 To UBound(Itxy, 2)
            For Y = 1 To UBound(Itxy, 3)
                If Itxy(t, X, Y) <> 0 Then
                    If param = 1 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(vpa + b * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                    If param = 2 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a + vpa * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                    If param = 3 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a + b * t + vpa * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                End If
            Next Y
        Next X
    Next t
Next X

```

```

        If param = 2 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a
+ vpa * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
        If param = 3 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a
+ b * t + vpa * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
    End If
Next Y
Next X
Next t
Write #(param + 10), vpa, erro
dve = dve + 1
ReDim Preserve verro(1 To 2, 1 To dve)
verro(1, dve) = vpa
verro(2, dve) = erro
erro = 0
vpa = vpa + dp
Next loopesp
msg.Caption = msg.Caption & param & ";"
msg.Refresh

'pega os tres menores erros
'1°dim-> paramatro e erro
'2°dim->1°,2° e 3° menores erros
Dim m_e(1 To 2, 1 To 3) As Double
m_e(1, 1) = verro(1, 1)
m_e(1, 2) = verro(1, 2)
m_e(1, 3) = verro(1, 3)
m_e(2, 1) = verro(2, 1)
m_e(2, 2) = verro(2, 2)
m_e(2, 3) = verro(2, 3)
For minerro = 2 To UBound(verro, 2)
    If verro(2, minerro) < m_e(2, 1) Then
        m_e(1, 3) = m_e(1, 2)
        m_e(2, 3) = m_e(2, 2)
        m_e(1, 2) = m_e(1, 1)
        m_e(2, 2) = m_e(2, 1)
        m_e(1, 1) = verro(1, minerro)
        m_e(2, 1) = verro(2, minerro)
    End If
Next minerro
vpa = m_e(1, 1)
h = smqd(m_e(), 1, UBound(m_e, 2), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    vpa = -abc(1) / (2 * abc(2))
    erro = 0
    For t = 1 To UBound(Itxy, 1)
        For X = 1 To UBound(Itxy, 2)
            For Y = 1 To UBound(Itxy, 3)
                If Itxy(t, X, Y) <> 0 Then
                    If param = 1 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(vpa +
b * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                    If param = 2 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a +
vpa * t + c * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                    If param = 3 Then erro = erro + (Itxy(t, X, Y) - Cos(a + b *
t + vpa * t ^ 2 + delta_fi_xy(X, Y))) ^ 2
                End If
            Next Y
        Next X
    Next t
Next X

```

```

Next i
  If erro <> 0 And erro > m_e(2, 1) Then vpa = m_e(1, 1)
End If
If param = 1 Then a = vpa 'parametro for a
If param = 2 Then b = vpa 'parametro for b
If param = 3 Then c = vpa 'parametro for c
msg.Caption = a0 & "<->" & a & vbNewLine & b0 & "<->" & b
& vbNewLine & c0 & "<->" & c
msg.Refresh
Next param
Close
Next loopgeral

pulamp:
If utp.Value = 1 Then
  arqaux = FreeFile
  Open Dir_des.Path & "\\ " & "Res_final_por_grupo_sme.dat" For
Append As #arqaux
  Write #arqaux, dados_adq(1, LBound(dados_adq, 2)), dados_adq(1,
UBound(dados_adq, 2)), (c * 0.217) / (2 * pi), (b * 0.217) / (2 * pi), (a *
0.217) / (2 * pi), tensao
End If
arqaux2 = FreeFile
Open Dir_des.Path & "\\ " &
"Res_final_por_grupo_sme_primonto.dat" For Append As #arqaux2
Write #arqaux2, dados_adq(1, LBound(dados_adq, 2)), dados_adq(1,
UBound(dados_adq, 2)), (c0 * 0.217) / (2 * pi), (b0 * 0.217) / (2 * pi),
(a0 * 0.217) / (2 * pi), tensao

Next aut
MsgBox "Final de Tratamento", vbOKOnly, "Operação finalizada"
Close
End Sub

```

## Cálculo da integral – Método Numérico

```

Function calcula_n(wc As Double) As Double 'wc concentracao de HF em
mol/L
Dim expressao As String
'expressao = Replace(tcn.Text, "chf", wc)
'expressao = Replace(expressao, ",", ".")
'calcula_n = (-0.00159311050698 + 0.0322604162651 * wc +
0.00113790325498 * wc ^ 2) * 6.0221415E+26
'calcula_n = (ScriptControl1.Eval(expressao)) * 6.0221415E+26
calcula_n = A1 + A2 * wc + A3 * c ^ 3
End Function ' retorna concentração de ions em partículas /m3
Function atualiza(ct As String)
lkt.Text = -(uHF ^ 2) / (k * (Cdbl(temperatura.Text)) * (Cdbl(dm.Text) *
0.0000000001) ^ 3 * 4 * epZERO * Pi)
lkt.Refresh
ukt.Text = uHF * (1 + ((Cdbl(er.Text) - 1) / 3)) / (k *
Cdbl(temperatura.Text))
ukt.Refresh
Ge = 0.001625 * Cdbl(tra.Text) ' correção difusao

```

```

End Function
Private Sub Command1_Click()
  Dim redi As Integer
  Dim erro As Double
  Dim Ntxt As Integer
  Dim var As Double
  Dim par As Double
  Dim ime(1 To 3) As Integer
  Dim verro() As Double
  Dim wverro(1 To 2, 1 To 3) As Double
  h = atualiza("S")
  'carrega vetor com valores de E
  Ntxt = FreeFile
  Open "arquivos/ro_experimental.dat" For Input As Ntxt
  redi = 1
  Do Until EOF(Ntxt)
    ReDim Preserve FncExpInt(1 To 4, 1 To redi)
    Input #Ntxt, FncExpInt(1, redi), FncExpInt(2, redi)
    redi = redi + 1
  Loop
  Close #Ntxt
  For i = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
    FncExpInt(1, i) = FncExpInt(1, i) * 1000000
  Next i
  'loop geral
  conta = 0
  erro = 1
  Do While erro > 0.000001
    'For k = 1 To 10
    conta = conta + 1
    erro = 0
    'varia ukt ou alfa

If valfa.Value = 1 Then
  lx.Caption = "Variando u/KT, passo " & conta
  lx.Refresh
  'var = (Cdbl(pv.Text) * Cdbl(ukt.Text)) / 100
  var = Cdbl(pv.Text)
  ukt.Text = (Cdbl(ukt.Text) - ((var * Cdbl(nloop.Text)) / 2))
  ukt.Refresh
  tve = 0
  For j = 1 To CInt(nloop.Text)
    lz.Caption = "Sub-passo " & j & " de " & CInt(nloop.Text) * 2
    lz.Refresh
    h = integra_por_param()
    erro = 0
    For i = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
      erro = erro + ((FncExpInt(2, i) - FncExpInt(3, i)) ^ 2)
    Next i
    ly.Caption = "Erro=" & erro
    ly.Refresh
    tve = tve + 1
    ReDim Preserve verro(1 To 2, 1 To tve)
    verro(1, tve) = Cdbl(ukt.Text)
    verro(2, tve) = erro

```



```

    ukt.Text = (Cdbl(ukt.Text) + var)
    ukt.Refresh
Next j
ime(1) = 1
ime(2) = 1
ime(3) = 1
men_erro = verro(2, 1)
For l = 1 To UBound(verro, 2)
    If men_erro > verro(2, l) Then
        ime(1) = 1
        men_erro = verro(2, l)
    End If
Next l
men_erro = verro(2, 1)
For l = 1 To UBound(verro, 2)
    If men_erro > verro(2, l) And l <> ime(1) Then
        ime(2) = 1
        men_erro = verro(2, l)
    End If
Next l
men_erro = verro(2, 1)
Open "arquivos\erroalfa.dat" For Append As #8
For l = 1 To UBound(verro, 2)
    Write #8, verro(1, l), verro(2, l)
    If men_erro > verro(2, l) And l <> ime(1) And l <>
ime(2) Then
        ime(3) = 1
        men_erro = verro(2, l)
    End If
Next l

ukt.Text = verro(1, ime(1))
ukt.Refresh
'ajuste quadrático dos 3 menores erros
h = smqd(verro(), min(min(Cdbl(ime(1)), Cdbl(ime(2))),
Cdbl(ime(3))), max(max(Cdbl(ime(1)), Cdbl(ime(2))), Cdbl(ime(3))), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    ukt.Text = -abc(1) / (2 * abc(2))
    h = integra_por_param()
    erro = 0
    For i = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
        erro = erro + ((FncExpInt(2, i) - FncExpInt(3, i)) ^ 2)
    Next i
    ly.Caption = "Erro Aj.Quad=" & erro
    ly.Refresh
    If erro > verro(2, ime(1)) Then
        ukt.Text = verro(1, ime(1))
        ukt.Refresh
        erro = verro(2, ime(1))
    End If
End If
Write #8, Cdbl(ukt.Text), erro
Close #8

End If

```

```

'varia lkt ou lambda

If vlambda.Value = 1 Then
    lx.Caption = "Variando 1/KT, passo " & conta
    lx.Refresh
    ' var = (Cdbl(pv.Text) * Cdbl(lkt.Text)) / 100
    var = Cdbl(pvl.Text)
    lkt.Text = (Cdbl(lkt.Text) - ((var * Cdbl(nloop.Text)) / 2))
    lkt.Refresh
    tve = 0
    For j = 1 To CInt(nloop.Text)
        lz.Caption = "Sub-passo " & j + CInt(nloop.Text) & " de " &
CInt(nloop.Text) * 2
        lz.Refresh

        h = integra_por_param()
        erro = 0
        For i = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
            erro = erro + ((FncExpInt(2, i) - FncExpInt(3, i)) ^ 2)
        Next i
        ly.Caption = "Erro=" & erro
        ly.Refresh
        tve = tve + 1
        ReDim Preserve verro(1 To 2, 1 To tve)
        verro(1, tve) = Cdbl(lkt.Text)
        verro(2, tve) = erro
        lkt.Text = (Cdbl(lkt.Text) + var)
        lkt.Refresh
    Next j

    ime(1) = 1
    ime(2) = 1
    ime(3) = 1
    men_erro = verro(2, 1)
    For l = 1 To UBound(verro, 2)
        If men_erro > verro(2, l) Then
            ime(1) = 1
            men_erro = verro(2, l)
        End If
    Next l
    men_erro = verro(2, 1)
    For l = 1 To UBound(verro, 2)
        If men_erro > verro(2, l) And l <> ime(1) Then
            ime(2) = 1
            men_erro = verro(2, l)
        End If
    Next l
    men_erro = verro(2, 1)
    Open "arquivos\errolambda.dat" For Append As #8
    For l = 1 To UBound(verro, 2)
        Write #8, verro(1, l), verro(2, l)
        If men_erro > verro(2, l) And l <> ime(1) And l <>
ime(2) Then
            ime(3) = 1
            men_erro = verro(2, l)
        End If
    Next l

```

```

Next l

lkt.Text = verro(l, ime(1))
lkt.Refresh
'ajuste quadrático dos 3 menores erros
h = sqd(verro(), min(min(Cdbl(ime(1)), Cdbl(ime(2))),
Cdbl(ime(3))), max(max(Cdbl(ime(1)), Cdbl(ime(2))), Cdbl(ime(3))), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    lkt.Text = -abc(1) / (2 * abc(2))
    h = integra_por_param()
    erro = 0
    For i = 1 To UBound(FncExplnt, 2)
        erro = erro + ((FncExplnt(2, i) - FncExplnt(3, i)) ^ 2)
    Next i
    ly.Caption = "Erro Aj.Quad=" & erro
    ly.Refresh
    If erro > verro(2, ime(1)) Then
        lkt.Text = verro(1, ime(1))
        lkt.Refresh
        erro = verro(2, ime(1))
    End If
End If
Write #8, Cdbl(lkt.Text), erro
Close #8

End If
Open "arquivos\ErroGeral.dat" For Append As #8
Write #8, Cdbl(ukt.Text), Cdbl(lkt.Text), verro(2, ime(1))
Close #8

'Next k
Loop
End Sub

Private Sub Command2_Click()
    Dim redi As Integer
    Dim erro As Double
    Dim Ntxt As Integer
    Dim var As Double
    Dim par As Double
    Dim ime(1 To 3) As Integer
    Dim verro() As Double
    Dim wverro(1 To 2, 1 To 3) As Double
    Dim Ex, Vexp, Ro, Gama As Double
    Dim B1, Cor_conc, Correcao As Double

    h = atualiza("S")

    'carrega vetor com valores de E
    Ntxt = FreeFile
    ' Open "arquivos/ro_experimental.dat" For Input As Ntxt
    Open "arquivos/EsentXEapl.dat" For Input As Ntxt
    'Campos: Eapl, E(x), Vexp, Ro, gama.correcao
    redi = 1
    Do Until EOF(Ntxt)
        'Input #Ntxt, FncExplnt(1, redi), FncExplnt(2, redi)
        Input #Ntxt, Eapl, Ex, Vexp, Ro, Gama, Correcao

```

```

If Abs(Eapl) > 1 Then
    ReDim Preserve FncExplnt(1 To 6, 1 To redi)
    FncExplnt(1, redi) = Eapl
    FncExplnt(2, redi) = Ro
    FncExplnt(4, redi) = Gama
    FncExplnt(5, redi) = Correcao
    FncExplnt(6, redi) = Eapl * 1000000
    If e_x.Value = 1 Then FncExplnt(1, redi) = Ex
        redi = redi + 1
    End If
Loop
Close #Ntxt
For i = 1 To UBound(FncExplnt, 2)
    FncExplnt(1, i) = FncExplnt(1, i) * 1000000
Next i
h = integra_por_param()

If ccc.Value = 1 Then h = correcao_conc()

MsgBox ("FIM")
End Sub

Private Sub Command3_Click()

End Sub

Private Sub Command4_Click()
    Dim jj As Double
    Dim Gama, expo, Eef As Double
    Dim M1, M2, epHf, T, cBarra, l, Eapl, capa, a, P1, P2, gamaG, Eo, Ehf, X,
VZero, RoEx, XI As Double
    Dim vegama() As Double
    Dim DC_HF, DC_H2O, Raio, Ccl, B1, e, e_, RoCorr, Corr_Difusao As Double
    Dim vgamma() As Double

    h = atualiza("S")
    epHf = Cdbl(er.Text) * epZERO '
    T = Cdbl(temperatura.Text) 'temperatura
    l = Cdbl(tl.Text) 'espessura do vidro
    X = Cdbl(wx.Text)
    h = sqd(vdados(), LBound(vdados, 2) + 1, UBound(vdados, 2) - 1, 2)
    VZero = abc(0)
    cBarra = cHF - Ge * VZero
    If codi.Value = 1 Then
        c = A1 + A2 * cBarra + A3 * cBarra ^ 2 ' concentração de ions
        tchf.Text = cBarra
        tchf.Refresh
    Else
        c = A1 + A2 * cHF + A3 * cHF ^ 2
        tchf.Text = cHF
        tchf.Refresh
    End If
    concentracao.Text = Format(c, "#.#####E+")

```

```

concentracao.Refresh
M1 = 4 * Sqr(2 * epHf * k * T * c) / (epVd ^ 2)
M2 = (2 * k * T) / (q * 1)
Ehf = 4 * Sqr(2 * c * k * T / epHf)
Eo = epHf * Ehf / epVd
Raio = CDb1(craio.Text)
Ccl = 1 + ((Cdb1(er.Text) - 1) / 3)
capa = q * Sqr(2 * c) / (epHf * k * T)
a = (2 * k * T) / q
redi = 0

'varre todos os valores do campo
vtgama = 0
Open "arquivos\delme.dat" For Append As #16
For j = 1 To UBound(vdados, 2) * 100
    egama.Text = vdados(1, j) * (jj * 10000000)
    egama.Refresh
    Eapl = vdados(1, j)
    'determina gama de modo grosseiro
    gamaG = (1 / (2 * vdados(1, j))) * (-Eo + Sqr(4 * (vdados(1, j) ^ 2)
+ Eo ^ 2))

    'determina gama de modo fino
    redi = 0
    For i = 0.9 * gamaG To 1.1 * gamaG Step gamaG / 100
        P1 = (M1 * i) / (1 - (i ^ 2))
        P2 = M2 * Log((1 + i) / (1 - i))
        Eapl = P1 + P2
        redi = redi + 1
        ReDim Preserve vegama(1 To 2, 1 To redi)
        vegama(2, redi) = i 'gama posterior
        vegama(1, redi) = Eapl 'eposterior
        ia = i
    Next i
    h = smqd(vegama(), 1, UBound(vegama, 2), 2)
    Gama = abc(0) + abc(1) * CDb1(egama.Text) + abc(2) *
Cdb1(egama.Text) ^ 2

    ReDim Preserve vgama(1 To j)
    vgama(j) = Gama
    'determina E(x) - chamado Eef
    Eef = (2 * a * capa * Gama * Exp(-capa * X)) / (1 - (Gama ^ 2) * Exp(-
2 * capa * X))
    'Eef = Ehf * Gama * Exp(-capa * X)
    vdados(3, j) = Eef
    vdados(4, j) = vdados(2, j) / VZero
    'vdados(6, j) = FI_X

    ' escreve arquivo E(x) para valor médio do campo
    If j = Int(UBound(vdados, 2) / 2) Then
        Open "arquivos\E_x.dat" For Output As #1
        For i = 0 To 5000 Step 50
            XI = i * 0.000000000001
            Write #1, XI, (2 * a * capa * Gama * Exp(-capa * i *
0.000000000001)) / (1 - (Gama ^ 2) * Exp(-2 * capa * XI))

```

```

        Next i
        Close #1
    End If

    Next j
    'calcula {alfa / 2} / {dE(X) / dEapl}
    imez = 1
    imaz = UBound(vdados, 2)
    For i = 1 To UBound(vdados, 2)
        If vdados(1, i) < 0 Then
            If vdados(1, i) > vdados(1, imez) Then imaz = i
        Elseif vdados(1, i) > 0 Then
            If vdados(1, i) < vdados(1, imaz) Then imaz = i
        End If
    Next i
    'h = fit_lin(vdados(), UBound(vdados, 2) - 350, UBound(vdados, 2) - 1, 3)
    h = fit_lin(vdados(), max(1, imez - 50), min(UBound(vdados, 2), imaz +
50), 3)
    'A_x = Ccl * uHF / (k * T)
    A_x = CDb1(ukt.Text)
    lz.Caption = "E0= " & Eo & vbNewLine & "Ehf= " & Ehf &
vbNewLine & "capa= " & capa
    lz.Caption = lz.Caption & vbNewLine & "Vo= " & VZero &
vbNewLine & "A_x= " & A_x
    lz.Refresh

    Open "arquivos\EsentXEapl.dat" For Output As #2

    'Write #2, "Eapl", "Ex", "Vexp", "R0", "gama" 'NÃO ALTERAR
CAMPOS DESTE ARQUIVO (função integra depende dele)
    'calcula R0(E(x))
    For i = 1 To UBound(vdados, 2)
        vdados(5, i) = (2 * A_x * vdados(3, i) * Exp(A_x * vdados(3, i)) /
(Exp(A_x * vdados(3, i)) - Exp(-A_x * vdados(3, i)))) ^ 2
        Corr_Difusao = ((cHF - Ge * VZero * vdados(5, i)) / (cHF - Ge * VZero))
^ 2
        If codi.Value = 1 Then vdados(5, i) = vdados(5, i) * Corr_Difusao
        'vdados(5, i) = Exp(2 * Ccl * vdados(3, i) * uHF / (K * T))
        'descio devido ao gradiente do campo
        ' D_GC = delme * (1 / 3) * (0.00000000004 * q * (1 - (185 / 192)) *
vdados(3, i) / (K * T)) ^ 2
        ' If (dgc.Value = 1) Then vdados(5, i) = vdados(5, i) * (1 + D_GC

        e = Exp(2 * capa * Raio)
        e_ = Exp(-2 * capa * Raio)
        B1 = (8 * q * c * Ehf * vgama(i) ^ 2 + epZERO * ((Cdb1(er.Text)) -
1) * 1 * vgama(i) ^ 2 * Ehf ^ 2 * capa * Pi * (((e_ - e) / (8 * capa ^ 4))
+ ((Raio / (4 * capa ^ 3)) * (e + e_)))
        B1 = B1 - 0.5 * 9.233E-41 * Ehf ^ 2 * vgama(i) ^ 2 * Ccl ^ 2

        e = Exp(Ccl * vdados(3, i) * uHF / (k * T))
        e_ = Exp(-Ccl * vdados(3, i) * uHF / (k * T))

        'Cor_conc = 6.4558E-12 * vdados(1, i) + 2.96546E-19 * vdados(1,
i) ^ 2 + 1

```

```

Cor_conc = (((k * T * (e - e_) / (ccl * vdados(3, i) * uHF * 2)) * (1
- (B1 / (k * T)) * Exp(-2 * capa * X))) ^ 2)
If caco.Value = 1 Then Cor_conc = (1 - (B1 / (k * T)) * Exp(-2 *
capa * X)) ^ 2
'D_GC = (22.5 + 0.00000020811 * vdados(1, i)) * (1 / 6) * ((25.3 *
0.2581 * 0.4 * 1.6E-29 * abc(1) / (K * T)) ^ 2) * (vdados(1, i) ^ 2)
'DC_HF = (22.5 + 0.00000020811 * vdados(1, i)) * (1 / 6) * ((25.3 *
6.3936E-30 * abc(1) / (K * T)) ^ 2) * (vdados(1, i) ^ 2)
'DC_H20 = (22.5 + 0.00000020811 * vdados(1, i)) * (1 / 6) * ((25.3 *
4.74358E-30 * abc(1) / (K * T)) ^ 2) * (vdados(1, i) ^ 2)

'If (dgc.Value = 1) Then vdados(5, i) = vdados(5, i) + (DC_HF /
VZero) - (DC_H20 / VZero)

vdados(6, i) = vdados(5, i) * Cor_conc

'Write #16, vdados(1, i), vdados(3, i), vdados(5, i), Cor_conc, vdados(5,
i) * Cor_conc

'eapl.ex.v.ro.gama.correcao
Write #2, vdados(1, i) * 0.000001, vdados(3, i) * 0.000001, vdados(2,
i), vdados(5, i), vdados(4, i), Cor_conc, vdados(6, i), vdados(5, i) *
(6.4558E-12 * vdados(1, i) + 2.96546E-19 * vdados(1, i) ^ 2 + 1)
Next i

Close #2
'mostra grafico
aj.Refresh
ma_x = vdados(1, 1)
me_x = vdados(1, UBound(vdados, 2))
ma_y = vdados(4, 1)
me_y = vdados(4, UBound(vdados, 2))
altura = (aj.Height) * 0.75
compri = (aj.Width) * 0.95
Dim Mq, capl, cex As Double
Mq = 0
For l = 1 To UBound(vdados, 2)
cx = (((ma_x - vdados(1, l)) / (ma_x - me_x)) * compri)
cy1 = (altura - (((ma_y - vdados(4, l)) / (ma_y - me_y)) * altura))
cy2 = (altura - (((ma_y - vdados(5, l)) / (ma_y - me_y)) * altura))
cy3 = (altura - (((ma_y - vdados(6, l)) / (ma_y - me_y)) * altura))

cy1 = cy1 + (aj.Height - altura) / 2
cy2 = cy2 + (aj.Height - altura) / 2
cy3 = cy3 + (aj.Height - altura) / 2
cx = cx + (aj.Width - compri) / 2

aj.Circle (cx, cy1), 30, vbWhite
aj.Circle (cx, cy2), 25, vbRed
aj.Circle (cx, cy3), 20, vbGreen

Mq = Mq + (vdados(4, l) - vdados(5, l)) ^ 2
Next l
h = smqd(vdados(), 1, UBound(vdados, 2) - 1, 5)
If (dgc.Value = 1) Then h = smqd(vdados(), 1, UBound(vdados, 2) - 1,
6)

```

```

r.Caption = "SQD=" & Mq & vbNewLine & "alfa=" & abc(1) &
vbNewLine & "beta=" & abc(2)

r.Refresh
'fim mostra grafico
Write #16, X, abc(1), abc(2)
Close #16

End Sub

Private Sub Dir_Change()
File1.Path = Dir.Path
End Sub

Private Sub drv_Change()
Dir.Path = drv.Drive
End Sub

Private Sub File1_dblick()
Dim redi As Integer
Dim cc, tp, wer, RaAm, wchf As Double
'Open dir_ori.Path & "\" & arq_ori.FileName For Input As #1
Ntxt = FreeFile
Open Dir & "\" & File1.FileName For Input As Ntxt
redi = 0
Input #Ntxt, A1, A2, A3, tp, wer, RaAm, chf
tchf.Text = chf
tchf.Refresh

temperatura.Text = tp
temperatura.Refresh
er.Text = wer
er.Refresh
tra.Text = RaAm
tra.Refresh
Do Until EOF(Ntxt)
redi = redi + 1
ReDim Preserve vdados(1 To 6, 0 To redi)
Input #Ntxt, vdados(1, redi), vdados(2, redi)
Loop
Close #Ntxt
For i = 1 To UBound(vdados, 2)
If vdados(1, i) = 0 Then vdados(1, i) = 0.01
vdados(1, i) = vdados(1, i) * 1000000#
Next i

'mostra grafico
aj.Refresh
ma_x = vdados(1, 1)
me_x = vdados(1, UBound(vdados, 2))
ma_y = vdados(2, 1)
me_y = vdados(2, UBound(vdados, 2))
altura = (aj.Height) * 0.75
compri = (aj.Width) * 0.95
Dim Mq As Double
Mq = 0

```

```

For l = 1 To UBound(vdados, 2)
    cx = (((ma_x - vdados(1, l)) / (ma_x - me_x)) * compri)
    cy1 = (altura - (((ma_y - vdados(2, l)) / (ma_y - me_y)) * altura))
    cy1 = cy1 + (aj.Height - altura) / 2
    cx = cx + (aj.Width - compri) / 2

    aj.Circle (cx, cy1), 20, vbWhite
Next l
'fim mostra grafico
h = atualiza("S")
End Sub

Private Sub Form_Load()
Dim wtcn As String
On Error GoTo naoabre
Open App.Path & "\Arquivos\nchf.dat" For Input As #32
Input #32, wtcn
tcn.Text = wtcn 'Mid(wtcn, 2, Len(wtcn) - 1)
Close #32
naoabre:

Dir.Path = App.Path & "\arquivos"
'h = atualiza("N")
End Sub

Private Sub Form_Unload(Cancel As Integer)
Open App.Path & "\Arquivos\nchf.dat" For Output As #32
Write #32, tcn.Text
Close #32
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()

End Sub

```

## Módulo I – Funções comuns

```

'COMANDOS INP E OUT
Public Declare Function Inp Lib "inpout32.dll" _
Alias "Inp32" (ByVal PortAddress As Integer) As Integer
Public Declare Sub Out Lib "inpout32.dll" _
Alias "Out32" (ByVal PortAddress As Integer, ByVal Value As Integer)

Public comp As Double
Public dados_adq() As Double
Public dados_cen() As Double
Public dados_fase_final() As Double
Public dados_adqx As New Collection
Public dados_adqy As New Collection
Public publicinui As Long
Public nr_osc As New Collection
Public wpara, x0, y0, x1, y1, xp1, yp1, xp2, yp2, xp3, yp3, xp4, yp4, X, Y,
xpol, ypol, xpoll, hg, diminui, xm, ym As Integer
Public arq, xl1, xl2, xl3, xl4, y11, y12, y13, y14 As Integer

```

```

Public erro As Double
Public coan, coanp As Double
Public nome_arq As String
Public a As Double
Public b As Double
Public c As Double
Public abc(0 To 4) As Double
Public arqix, inv As Integer
Public arqaux, x11, x21, x31, x41, y11, y21, y31, y41 As Integer
Public dados() As Double
Public geral As Integer
Public hora_pri_arq As Long
Public hora_pri_arq_gru As Long
Public tensao As Double
Public pa, pb, pc, at, bt, cT, desl, a0, b0, c0, at0, cx, cy As Double
Public vx(), vy() As Double
Public automatiza() As String
Public hora_ult_arq_gru As Long

```

```

Function arr(var As Double, cs As Integer) As Double
    arr = Int(var * (10 ^ cs)) / (10 ^ cs)
End Function

```

```

Function mostra_fase(formulario As Form)
    Dim hgm As Double
    Dim am As Double

```

```

    hgm = hora_pri_arq + hg - hora_pri_arq_gru
    formulario.11p.Visible = False
    formulario.12p.Visible = False
    formulario.13p.Visible = False
    formulario.14p.Visible = False
    If (hgm) > (diminui + Int((0.06 * formulario.seq.Width))) Then
        diminui = diminui + Int((0.06 * formulario.seq.Width))
        formulario.seq.Refresh
    End If
    formulario.seq.Line (0, formulario.seq.Height / 2)-
(formulario.seq.Width - 90, formulario.seq.Height / 2), vbRed
        formulario.seq.Line (formulario.seq.Width - 165, (formulario.seq.Height
/ 2) - 75)-(formulario.seq.Width - 90, formulario.seq.Height / 2), vbRed
        formulario.seq.Line (formulario.seq.Width - 165, (formulario.seq.Height
/ 2) + 90)-(formulario.seq.Width - 90, formulario.seq.Height / 2), vbRed
    formulario.11p.Visible = True
    formulario.11p.Top = (formulario.seq.Height / 2) + 150
    formulario.11p.Left = (formulario.seq.Width) - 150
    formulario.11p.Caption = "t"

```

```

        formulario.seq.Line ((formulario.seq.Width / 2), 75)-
(formulario.seq.Width / 2, formulario.seq.Height), vbRed
        formulario.seq.Line ((formulario.seq.Width / 2) - 75, 150)-
((formulario.seq.Width / 2), 75), vbRed
        formulario.seq.Line ((formulario.seq.Width / 2) + 90, 150)-
((formulario.seq.Width / 2), 75), vbRed
    formulario.12p.Visible = True
    formulario.12p.Top = 150
    formulario.12p.Left = (formulario.seq.Width / 2) + 150

```

```

formulario.l2p.Caption = "1"

If at0 <> 0 Then am = (100 * ((at - at0))) - 60

formulario.seq.Circle (((hgm - diminui) * 15), -(Y * 450) +
(formulario.seq.Height / 2)), 20, vbWhite
'formulario.seq.Circle (((hgm - diminui) * 15), (-am +
(formulario.seq.Height)) * 5), 20, vbBlue
frm_trata.msg.Caption = at & vbNewLine & at0
End Function

Function desenha_ponto(fixo As String, xi As Integer, yi As Integer, d1 As
Integer, d2 As Integer, d3 As Integer)
'1°
If fixo = "y" Then
    yfhl = yi + d1 '50 distancia do inicio da reta
    xfhl = xi + ((yfhl - yi) / coan)
    X = xfhl - d2 '300 distancia do ponto a reta
    Y = (-1 / coan) * (X - xfhl) + yfhl
Elseif fixo = "x" Then
    xfhl = xi + d1
    yfhl = coan * (xfhl - xi) + yi
    Y = yfhl - d2
    X = xfhl + (yfhl - Y) * coan
End If
frm_trata.seq.Circle (X, Y), 50, vbRed
frm_trata.l1p.Visible = True
frm_trata.l1p.Left = X
frm_trata.l1p.Top = Y
'3°
If fixo = "y" Then
    X = xfhl + d2 ' 300
    Y = (-1 / coan) * (X - xfhl) + yfhl
Elseif fixo = "x" Then
    Y = yfhl + d2
    X = xfhl + (yfhl - Y) * coan
End If
frm_trata.seq.Circle (X, Y), 50, vbBlue
frm_trata.l3p.Visible = True
frm_trata.l3p.Left = X
frm_trata.l3p.Top = Y
'2°
If fixo = "y" Then
    yfhl = yi + d3 '1000 distancoia do inicoda reta
    xfhl = xi + ((yfhl - yi) / coan)
    X = xfhl - d2
    Y = (-1 / coan) * (X - xfhl) + yfhl
Elseif fixo = "x" Then
    xfhl = xi + d3
    yfhl = (coan * (xfhl - xi)) + yi
    Y = yfhl - d2
    X = xfhl + (yfhl - Y) * coan
End If
frm_trata.seq.Circle (X, Y), 50, vbGreen
frm_trata.l2p.Visible = True
frm_trata.l2p.Left = X

```

```

frm_trata.l2p.Top = Y
'4°
If fixo = "y" Then
    X = xfhl + d2 '300
    Y = (-1 / coan) * (X - xfhl) + yfhl
Elseif fixo = "x" Then
    Y = yfhl + d2
    X = xfhl + (yfhl - Y) * coan
End If
frm_trata.seq.Circle (X, Y), 50, vbYellow
frm_trata.l4p.Visible = True
frm_trata.l4p.Left = X
frm_trata.l4p.Top = Y

End Function

Function desenha_help()
Dim xih, yih As Integer

frm_trata.fra_seq.Visible = True
frm_trata.fra_seq.Caption = "Sequência de Pontos"
frm_trata.seq.AutoRedraw = False
frm_trata.seq.Refresh
If coan <= -1 Then
    yih = 500
    xih = 1500
    yfh = 3000
    xfh = xih + ((yfh - yih) / coan)
    h = desenha_ponto("y", 1500, 500, 50, 300, 1000)
Elseif coan > -1 And coan < 0 Then
    yih = 500
    xih = 1500
    xfhl = 20
    yfh = (coan * (xfh - xih)) + yih
    h = desenha_ponto("x", 1500, 500, -1000, -300, -50)
Elseif coan > 0 And coan < 1 Then
    yih = 500
    xih = 500
    xfhl = 2000
    yfh = (coan * (xfh - xih)) + yih
    h = desenha_ponto("x", 500, 500, 50, -300, 1000)
Elseif coan >= 1 Then
    yih = 500
    xih = 500
    yfh = 2000
    xfhl = xih + ((yfh - yih) / coan)
    h = desenha_ponto("y", 500, 500, 50, 300, 1000)
End If
frm_trata.seq.Line (xih, yih)-(xfh, yfh), vbWhite

End Function

Function grava_conf(formulario As Form)
arq = FreeFile
On Error GoTo fim

```

```

Open "ataque.conf" For Output As #arq
Write #arq, formulario.driv_ori.Drive & "\"
Write #arq, formulario.dir_ori.Path & "\"
Write #arq, formulario.driv_des.Drive & "\"
Write #arq, formulario.Dir_des.Path & "\"
Write #arq, formulario.arq_ini.Text
Write #arq, formulario.arq_fin.Text
Close #arq
fim:
End Function

Function le_conf(formulario As Form)
Dim var As String
arq = FreeFile
On Error GoTo fim
Open "ataque.conf" For Input As #arq

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.driv_ori.Drive = var

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.dir_ori.Path = var

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.driv_des.Drive = var

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.dir_des.Path = var

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.arq_ini.Text = var

Input #arq, var
On Error Resume Next
formulario.arq_fin.Text = var

On Error Resume Next
Close #arq
w = formulario.dir_ori.Path + "\" + formulario.arq_ini.Text
frm_trata.Picture1.Picture = LoadPicture(w)
fim:
End Function

Function Slimpa()
frm_trata.msg.Caption = "Determine a Inclinação da reta"
frm_trata.msg.Refresh
frm_trata.Picture1.Refresh
frm_trata.trata.Enabled = False
w = frm_trata.dir_ori.Path + "\" + frm_trata.arq_ini.Text
frm_trata.msg.Font.Size = 8

```

```

frm_trata.msg.ForeColor = vbBlack
frm_trata.msg.FontBold = False

On Error Resume Next
frm_trata.Picture1.Picture = LoadPicture(w)
x0 = 0
x1 = 0
y0 = 0
y1 = 0
xp1 = 0
yp1 = 0
xp2 = 0
yp2 = 0
xp3 = 0
yp3 = 0
xp4 = 0
yp4 = 0
xpo = 0
ypo = 0
xpol = 0
ypol = 0
frm_trata.fra_seq.Visible = False
frm_trata.l1p = "1°"
frm_trata.l2p = "2°"
frm_trata.l3p = "3°"
frm_trata.l4p = "4°"
End Function

Function smq(vet() As Double, wix1, wix3, win)
Dim n As Integer
Dim sx As Double
Dim sy As Double
Dim sxy As Double
Dim sx2 As Double
Dim sx3 As Double
Dim sx4 As Double
Dim sx2y As Double
Dim det_co As Double
Dim det_c As Double
Dim det_b As Double
Dim det_a As Double
Dim mat(1 To 3, 1 To 3) As Double
sx = 0
sy = 0
sxy = 0
sx2 = 0
sx3 = 0
sx4 = 0
sx2y = 0
n = 0
For i = wix1 To wix3
    sx = sx + vet(1, i)
    sy = sy + vet(win, i)
    sxy = sxy + (vet(1, i) * vet(win, i))
    sx2 = sx2 + (vet(1, i) ^ 2)
    sx3 = sx3 + (vet(1, i) ^ 3)
    sx4 = sx4 + (vet(1, i) ^ 4)
    sx2y = sx2y + ((vet(1, i) ^ 2) * vet(win, i))

```

```

n = n + 1
Next i
'Write #ar, n, sx, sx2, sx3, sx4
'Close

'sistema:
'c*n + b*sx + a*sx2 = sy
'c*sx + b * sx2 + a*sx3 = sxy
'c*sx2 + b*sx3 + a*sx4 = sx2y

'REGRA DE CRAMER
'1º determinate: coeficientes de a b e c
'2º det: termo ind, coef b, coef a
'3º det: coef b, term ind, coef a
'4º det: coef c, coef b, term ind

'determinantes dos coeficientes
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sx
mat(2, 2) = sx2
mat(2, 3) = sx3
mat(3, 1) = sx2
mat(3, 2) = sx3
mat(3, 3) = sx4
det_co = determinante(mat())

'determinante c
mat(1, 1) = sy
mat(1, 2) = sxy
mat(1, 3) = sx2y
det_c = determinante(mat())

'determinante b
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sy
mat(2, 2) = sxy
mat(2, 3) = sx2y
det_b = determinante(mat())

'determinante a
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sx
mat(2, 2) = sx2
mat(2, 3) = sx3
mat(3, 1) = sy
mat(3, 2) = sxy
mat(3, 3) = sx2y
det_a = determinante(mat())

```

```

abc(2) = 0
abc(1) = 0
abc(0) = 0
If det_co <> 0 Then
pa = det_a / det_co
pb = det_b / det_co
pc = det_c / det_co
abc(0) = pc
abc(1) = pb
abc(2) = pa
Write #ar, pa, pb, pc

End If
Close #ar
End Function
Function smqd(vet() As Double, wix1, wix3, win)
Dim n As Integer
Dim sx As Double
Dim sy As Double
Dim sxy As Double
Dim sx2 As Double
Dim sx3 As Double
Dim sx4 As Double
Dim sx2y As Double
Dim det_co As Double
Dim det_c As Double
Dim det_b As Double
Dim det_a As Double
Dim vetd() As Double
Dim mat(1 To 3, 1 To 3) As Double
sx = 0
sy = 0
sxy = 0
sx2 = 0
sx3 = 0
sx4 = 0
sx2y = 0
n = 0
desl = (vet(1, wix3) + vet(1, wix1)) / 2
ReDim vetd(1 To 2, 1 To UBound(vet, 2))
For i = wix1 To wix3
vetd(1, i) = vet(1, i) - desl
vetd(2, i) = vet(win, i)
Next i
For i = wix1 To wix3
sx = sx + vetd(1, i)
sy = sy + vetd(2, i)
sxy = sxy + (vetd(1, i) * vetd(2, i))
sx2 = sx2 + (vetd(1, i) ^ 2)
sx3 = sx3 + (vetd(1, i) ^ 3)
sx4 = sx4 + (vetd(1, i) ^ 4)
sx2y = sx2y + ((vetd(1, i) ^ 2) * vetd(2, i))
n = n + 1
Next i

```



```
'sistema:
'c*n + b*sx + a*sx2 = sy
'c*sx + b * sx2 + a*sx3 = sxy
'c*sx2 + b*sx3 + a*sx4 = sx2y
```

#### 'REGRA DE CRAMER

```
'1º determinate: coeficientes de a b e c
'2º det: termo ind, coef b, coef a
'3º det: coef b, term ind, coef a
'4º det: coef c, coef b, term ind
```

#### 'determinantes dos coeficientes

```
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sx
mat(2, 2) = sx2
mat(2, 3) = sx3
mat(3, 1) = sx2
mat(3, 2) = sx3
mat(3, 3) = sx4
det_co = determinante(mat())
```

#### 'determinante c

```
mat(1, 1) = sy
mat(1, 2) = sxy
mat(1, 3) = sx2y
det_c = determinante(mat())
```

#### 'determinante b

```
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sy
mat(2, 2) = sxy
mat(2, 3) = sx2y
det_b = determinante(mat())
```

#### 'determinante a

```
mat(1, 1) = n
mat(1, 2) = sx
mat(1, 3) = sx2
mat(2, 1) = sx
mat(2, 2) = sx2
mat(2, 3) = sx3
mat(3, 1) = sy
mat(3, 2) = sxy
mat(3, 3) = sx2y
det_a = determinante(mat())
```

```
abc(2) = 0
abc(1) = 0
abc(0) = 0
If det_co <> 0 Then
```

```
pa = det_a / det_co
pb = det_b / det_co
pc = det_c / det_co
```

#### 'at, bt, ct: coeficientes da curva deslocada para seu lugar original

```
If pa <> 0 Then
  abc(4) = (-pb / (2 * pa)) + desl

  desl = -desl
```

```
m9 = pb / (2 * pa)
k9 = -(((pb ^ 2) - (4 * pa * pc)) / (4 * pa))
at = pa
bt = (2 * pa * (m9 + desl))
cT = (((m9 + desl) ^ 2) * pa) + k9
```

```
  abc(0) = cT 'pc
  abc(1) = bt 'pb
  abc(2) = at 'pa
  'Write #ar, "pa", "pb", "pc", "at", "bt", "ct", "-(pb / (2 * pa))",
  "-(bt / (2 * at))"
  'Write #ar, pa, pb, pc, at, bt, ct, -pb / (2 * pa), -bt / (2 * at)
  'Close #ar
```

```
Else
  h = fit_lin(vet(), Int(wix1), Int(wix3), win)
End If
End If
End Function
```

#### Function determinante(matriz() As Double) As Double

```
Dim dp As Double
Dim ds As Double
dp = ((matriz(1, 1) * matriz(2, 2) * matriz(3, 3)) + (matriz(1, 2) *
matriz(2, 3) * matriz(3, 1)) + (matriz(2, 1) * matriz(3, 2) * matriz(1, 3)))
ds = ((matriz(1, 3) * matriz(2, 2) * matriz(3, 1)) + (matriz(2, 3) *
matriz(3, 2) * matriz(1, 1)) + (matriz(1, 2) * matriz(2, 1) * matriz(3, 3)))
determinante = dp - ds
End Function
```

#### Function melhora\_par(vet() As Double, wpar As Double, wpar As String, te As String, formulario As Form, k As Integer) As Double

```
Dim pl As Double
Dim nloop As Long
Dim erro As Double
Dim soma_X As Double
Dim soma_XX As Double

Dim v_erro As New Collection
Dim v_Soma As New Collection
Dim v_Soma2 As New Collection
Dim V_pl As New Collection
Dim Mini As Double
Dim ime(1 To 3) As Double
Dim minimiza_erro(1 To 2, 1 To 3) As Double
Dim dp As Double
```

```

dp = CDb1(frm_trata.deltapa.Text)
formulario.fra_seq.Visible = True
If te = "t" Then dp = dp / 100
For i = 1 To v_erro.Count
    v_erro.Remove (1)
    V_pl.Remove (1)
    v_Soma.Remove (1)
    v_Soma2.Remove (1)
Next i
nloop = CInt(frm_trata.loop_esp.Text)
If wvpar <> 0 Then
    dp = Abs((dp * wvpar) / 100)
Else
    If te = "c" Or te = "t" Then dp = dp / 10000
    'If te = "t" Then dp = dp / 10000000
End If
If k = 1 And te = "t" Then nloop = nloop * 100
If k > 1 And te = "t" And wpar = "c" Then
    nloop = nloop * 25
    dp = dp * 400
End If
pl = wvpar - ((nloop / 2) * dp)
'abre arquivo
If te = "x" Then
    delay (100)
    nome_arq = Timer & te
    Open frm_trata.Dir_des.Path & "\mp_" & wpar & "-" &
Mid(nome_arq, 1, Len(nome_arq) - 4) & ".dat" For Output As 15
End If
ma_e = 0
me_e = 0
For j = 1 To nloop
    erro = 0
    ' soma_X = 0
    ' soma_XX = 0
    For i = 1 To UBound(vet, 2)
        'a + bx + cx^2
        If wpar = "c" Then erro = erro + ((Cos(a + (b * vet(1, i) +
(pl * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)
        If wpar = "b" Then erro = erro + ((Cos(a + (pl * vet(1, i) +
(c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)
        If wpar = "a" Then erro = erro + ((Cos(pl + (b * vet(1, i) +
(c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)
        ' soma_X = soma_X + (vet(2, i) ^ 2
        ' If wpar = "c" Then soma_XX = soma_XX + Cos(a + (b *
vet(1, i) + (pl * (vet(1, i) ^ 2))) ^ 2
        ' If wpar = "b" Then soma_XX = soma_XX + Cos(a + (pl *
vet(1, i) + (c * (vet(1, i) ^ 2))) ^ 2
        ' If wpar = "a" Then soma_XX = soma_XX + Cos(pl + (b *
vet(1, i) + (c * (vet(1, i) ^ 2))) ^ 2
    Next i
    If ma_e = 0 Then
        ma_e = erro
        me_e = erro
    Else
        If erro > ma_e Then ma_e = erro
        If erro < me_e Then me_e = erro

```

```

End If
v_erro.Add erro
V_pl.Add pl
v_Soma.Add soma_X
v_Soma2.Add soma_XX
'escreve no arquivo
If te = "x" Then Write #15, pl, erro
pl = pl + dp
If te = "t" Then
    'formulario.msg.Caption = j
    'formulario.msg.Refresh
End If
Next j
If te = "t" Then
    'mostra grafico erro
ma_p = V_pl(1)
me_p = V_pl(V_pl.Count)
altura = (formulario.seq.Height) * 0.9
compri = (formulario.seq.Width) * 0.9
formulario.seq.Refresh
formulario.l1p.Visible = True
formulario.l1p.Top = (formulario.seq.Height / 2) + 150
formulario.l1p.Left = (formulario.seq.Width) - 150
formulario.l1p.Caption = wpar
formulario.l1p.Refresh
formulario.l2p.Visible = True
formulario.l2p.Caption = k
formulario.l2p.Refresh

For j = 1 To v_erro.Count
    cy = -(altura - (((ma_e - v_erro(j)) / (ma_e - me_e)) * altura)) +
altura
    cx = compri - (((ma_p - V_pl(j)) / (ma_p - me_p)) * compri)
    formulario.seq.Circle (cx, cy), 10, vbWhite
    ' Open App.Path & "\delme.dat" For Append As #23
    ' If wpar = "a" Then delmww = 1
    ' If wpar = "b" Then delmww = 2
    ' If wpar = "c" Then delmww = 3
    ' Write #23, delmww, V_pl(j), v_erro(j), v_Soma(j), v_Soma2(j)
    ' Close #23
    If te = "t" Then
        'formulario.msg.Caption = j
        'formulario.msg.Refresh
    End If
Next j

'fim mostra grafico erro
End If
Mini = v_erro(1)
melhora_par = V_pl(1)
ime(1) = 1
ime(2) = 1
ime(3) = 1
For i = 2 To v_erro.Count

```

```

    If v_erro(i) < Mini Then
        melhora_par = V_pl(i)
        Mini = v_erro(i)
        ime(2) = i
    End If
Next i
If ime(2) > 1 Then ime(1) = ime(2) - 1
If ime(2) < v_erro.Count Then ime(3) = ime(2) + 1
For i = 1 To 3
    minimiza_erro(1, i) = V_pl(ime(i))
    minimiza_erro(2, i) = v_erro(ime(i))
Next i
h = sqd(minimiza_erro(0), 1, UBound(minimiza_erro, 2), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    pl = -abc(1) / (2 * abc(2))
    'erro = abc(2) ^ 2 * pl + abc(1) * pl + abc(0)
    erro = 0
    For i = 1 To UBound(vet, 2)
        If wpar = "c" Then erro = erro + ((Cos(a + (b * vet(1, i) + (pl * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)) - vet(2, i) ^ 2)
        If wpar = "b" Then erro = erro + ((Cos(a + (pl * vet(1, i) + (c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)) - vet(2, i) ^ 2)
        If wpar = "a" Then erro = erro + ((Cos(pl + (b * vet(1, i) + (c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)) - vet(2, i) ^ 2)
    Next i
    If erro < Mini Then melhora_par = pl
End If
'fecha arquivo
If te = "x" Then
    'Write #15, minimiza_erro(1, 1), minimiza_erro(1, 2),
    minimiza_erro(1, 3), pl, mini, erro, melhora_par
    Write #15, melhora_par, min(erro, Mini)

Close #15
End If
If te = "t" Then
    cy = -(altura - (((ma_e - min(erro, Mini)) / (ma_e - me_e)) *
altura)) + altura
    cx = compri - (((ma_p - melhora_par) / (ma_p - me_p)) * compri)
    formulario.seq.Circle (cx, cy), 30, vbRed
End If

If wpar = "c" Then
    Open "tp\erro" + te + ".dat" For Append As 16
    Write #16, melhora_par, min(erro, Mini)
    Close #16
End If
If te = "t" Then delay (200)
End Function
Function melhora_par_mod(vet() As Double, wpar As Double, wpar As
String, te As String, formulario As Form, k As Integer) As Double
    Dim pl As Double
    Dim nloop As Long
    Dim erro As Double
    Dim v_erro As New Collection

```

```

    Dim V_pl As New Collection
    Dim Mini As Double
    Dim ime(1 To 3) As Double
    Dim minimiza_erro(1 To 2, 1 To 3) As Double
    Dim dp As Double
    dp = Cdbl(aj_mod2.deltapa.Text)
    formulario.fra_seq.Visible = True
    For i = 1 To v_erro.Count
        v_erro.Remove (1)
        V_pl.Remove (1)
    Next i
    nloop = CInt(aj_mod2.loop_esp.Text)
    If wpar <> 0 Then
        dp = Abs(dp * wpar) / 100
    Else
        If te = "e" Or te = "t" Then dp = dp / 10000
        'If te = "t" Then dp = dp / 10000000
    End If
    pl = wpar - ((nloop / 2) * dp)
    ma_e = 0
    me_e = 0
    For j = 1 To nloop
        erro = 0
        For i = 1 To UBound(vet, 2)
            '2*a*b*x*exp(a*x)/(exp(a*x)-exp(-a*x))
            ' If wpar = "b" Then erro = erro + ((Cos(a + (pl * vet(1, i) +
(c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)) - vet(2, i) ^ 2)
            ' If wpar = "a" Then erro = erro + ((Cos(pl + (b * vet(1, i) +
(c * (vet(1, i) ^ 2))) - vet(2, i) ^ 2)) - vet(2, i) ^ 2)
            ' a = 0.00135
            ' b = 11.446
            If aj_mod2.os.Value = True Then
                If wpar = "b" Then erro = erro + ((2 * a * pl * vet(1, i) *
Exp(a * vet(1, i)) / (Exp(a * vet(1, i)) - Exp(-a * vet(1, i)))) - vet(2, i) ^ 2)
                If wpar = "a" Then erro = erro + ((2 * pl * b * vet(1, i) *
Exp(pl * vet(1, i)) / (Exp(pl * vet(1, i)) - Exp(-pl * vet(1, i)))) - vet(2, i) ^
2)
            '
            Else
                If wpar = "b" Then erro = erro + ((pl * (a * vet(1, i) *
Exp((a / 2) * vet(1, i)) / (Exp((a / 2) * vet(1, i)) - Exp(-(a / 2) * vet(1, i))))
^ 2 - vet(2, i) ^ 2)
                If wpar = "a" Then erro = erro + ((b * (pl * vet(1, i) *
Exp((pl / 2) * vet(1, i)) / (Exp((pl / 2) * vet(1, i)) - Exp(-(pl / 2) * vet(1,
i)))) ^ 2 - vet(2, i) ^ 2)
            End If
        Next i
        If ma_e = 0 Then
            ma_e = erro
            me_e = erro
        Else
            If erro > ma_e Then ma_e = erro
            If erro < me_e Then me_e = erro
        End If
        v_erro.Add erro
        V_pl.Add pl
    'escreve no arquivo

```

```

If te = "x" Then Write #15, pl, erro
    pl = pl + dp
    If te = "t" Then
        'formulario.msg.Caption = j
        'formulario.msg.Refresh
    End If
Next j
    If te = "t" Then
        'mostra grafico erro
        ma_p = V_pl(1)
        me_p = V_pl(V_pl.Count)
        altura = (formulario.seq.Height) * 0.9
        compri = (formulario.seq.Width) * 0.9
        formulario.seq.Refresh
        formulario.11p.Visible = True
        formulario.11p.Top = (formulario.seq.Height / 2) + 150
        formulario.11p.Left = (formulario.seq.Width) - 150
        formulario.11p.Caption = wpar
        formulario.11p.Refresh
        formulario.12p.Visible = True
        formulario.12p.Caption = k
        formulario.12p.Refresh

        For j = 1 To v_erro.Count
            cy = -(altura - (((ma_e - v_erro(j)) / (ma_e - me_e)) * altura)) +
            altura
            cx = compri - (((ma_p - V_pl(j)) / (ma_p - me_p)) * compri)
            formulario.seq.Circle (cx, cy), 10, vbWhite
            If te = "t" Then
                'formulario.msg.Caption = j
                'formulario.msg.Refresh
            End If

        Next j

        'fim mostra grafico erro
    End If
    Mini = v_erro(1)
    melhora_par_mod = V_pl(1)
    ime(1) = 1
    ime(2) = 1
    ime(3) = 1
    For i = 2 To v_erro.Count
        If v_erro(i) < Mini Then
            melhora_par_mod = V_pl(i)
            Mini = v_erro(i)
            ime(2) = i
        End If
    Next i
    If ime(2) > 1 Then ime(1) = ime(2) - 1
    If ime(2) < v_erro.Count Then ime(3) = ime(2) + 1
    For i = 1 To 3
        minimiza_erro(1, i) = V_pl(ime(i))
        minimiza_erro(2, i) = v_erro(ime(i))
    Next i

```

```

h = smqd(minimiza_erro(), 1, UBound(minimiza_erro, 2), 2)
If abc(2) <> 0 Then
    pl = -abc(1) / (2 * abc(2))
    'erro = abc(2) ^ 2 * pl + abc(1) * pl + abc(0)
    erro = 0
    For i = 1 To UBound(vet, 2)
        If aj_mod2.os.Value = True Then
            If wpar = "b" Then erro = erro + ((2 * a * pl * vet(1, i) *
            Exp(a * vet(1, i)) / (Exp(a * vet(1, i)) - Exp(-a * vet(1, i))) - vet(2, i)) ^ 2)
            If wpar = "a" Then erro = erro + ((2 * pl * b * vet(1, i) *
            Exp(pl * vet(1, i)) / (Exp(pl * vet(1, i)) - Exp(-pl * vet(1, i))) - vet(2, i)) ^
            2)
            '
        Else
            If wpar = "b" Then erro = erro + ((pl * (a * vet(1, i) *
            Exp((a / 2) * vet(1, i)) / (Exp((a / 2) * vet(1, i)) - Exp(-(a / 2) * vet(1, i))))
            ^ 2 - vet(2, i)) ^ 2)
            If wpar = "a" Then erro = erro + ((b * (pl * vet(1, i) *
            Exp((pl / 2) * vet(1, i)) / (Exp((pl / 2) * vet(1, i)) - Exp(-(pl / 2) * vet(1,
            i)))) ^ 2 - vet(2, i)) ^ 2)
        End If
    Next i
    If erro < Mini Then melhora_par_mod = pl
    End If
    If te = "t" Then
        cy = -(altura - (((ma_e - min(erro, Mini)) / (ma_e - me_e)) *
        altura)) + altura
        cx = compri - (((ma_p - melhora_par_mod) / (ma_p - me_p)) *
        compri)
        formulario.seq.Circle (cx, cy), 30, vbRed
    End If
    Dim a_erro() As Double
    ReDim a_erro(1 To 2, 1 To v_erro.Count)
    Open "tp\erro_p" & wpar & ".dat" For Output As #16
    For j = 1 To v_erro.Count
        Write #16, V_pl(j), v_erro(j)
        a_erro(1, j) = V_pl(j)
        a_erro(2, j) = v_erro(j)
    Next j
    Close #16
End Function

Function invert_e_var()
    coan = 1 / coan
    coanp = 1 / coanp
    xl1 = yp1
    xl2 = yp2
    xl3 = yp3
    xl4 = yp4

    yl1 = xp1
    yl2 = xp2
    yl3 = xp3
    yl4 = xp4

```

```

x11 = xpol
y11 = ypol
ypol = x11
xpol = y11
x11 = xm
y11 = ym
xm = y11
ym = x11

End Function
Function resultado(formulario As Form)
Dim arqres As Integer
Dim xdes As Double
Dim ydes As Double
Dim ades As Double
Dim bdes As Double
Dim cdes As Double
Dim i As Integer
Dim fl As Double
Dim fq As Double
formulario.11p.Visible = False
formulario.12p.Visible = False
formulario.13p.Visible = False
formulario.14p.Visible = False

formulario.fra_seq.Visible = True
formulario.seq.Refresh
arqres = FreeFile
ReDim dados_adq(1 To 3, 1 To 1)
Open formulario.Dir_des.Path & "\" & formulario.arq_des.Text &
"_taxa.dat" For Input As #arqres
i = 1
Input #arqres, xdes
Input #arqres, ydes
Input #arqres, ades
Input #arqres, bdes
Input #arqres, cdes
Input #arqres, cdes
Input #arqres, cdes

Do Until EOF(arqres)
Input #arqres, xdes
Input #arqres, ydes
Input #arqres, ades
Input #arqres, bdes
Input #arqres, cdes
Input #arqres, cdes
Input #arqres, cdes

ReDim Preserve dados_adq(1 To 3, 1 To i)
dados_adq(1, i) = xdes
dados_adq(2, i) = ydes
dados_adq(3, i) = ades
i = i + 1

```

```

Loop
Close
maior = dados_adq(1, 1)
For i = 2 To UBound(dados_adq, 2)
If dados_adq(1, i) > maior Then maior = dados_adq(1, i)

Next i
maiores = dados_adq(2, UBound(dados_adq, 2))
For i = 1 To UBound(dados_adq, 2)
If i > 1 Then
If dados_adq(1, i) = 0 Or dados_adq(1, i - 1) = dados_adq(1, i)
Then
GoTo pula
End If
End If
If i = 1 Then xsi = dados_adq(1, i)
xs = dados_adq(1, i) - xsi

formulario.seq.Circle (xs, (-dados_adq(2, i) * 1700 / maiores) +
1700, 20, vbRed
' If i > 1 Then formulario.seq.Line (dados_adq(1, i - 1) * 1700 /
maiores, (-dados_adq(2, i - 1) * 1700 / maiores) + 1700)-(dados_adq(1, i) *
1700 / maiores, (-dados_adq(2, i) * 1700 / maiores) + 1700), vbBlue
pula:
Next i
' h = fit_lin(dados_adq(), 1, UBound(dados_adq, 2) - 1)
' fl = arr(abc(1), 6)
h = smqd(dados_adq(), 1, UBound(dados_adq, 2) - 1, 3)
fq = arr(abc(2), 6)

' arqaux = FreeFile
' Open frm_trata.Dir_des.Path & "\" & "Res_final_por_grupo.dat"
For Append As #arqaux
' Write #arqaux, dados_adq(1, 1), dados_adq(1, UBound(dados_adq,
2)), abc(2), abc(1), abc(0), tensao
' Close

'formulario.msg.Font.Size = 12
'formulario.msg.ForeColor = vbBlue
'formulario.msg.FontBold = True
v = fl
a = fq
formulario.msg.Caption = "Ajuste Linear" & vbNewLine & "v = " &
fl & "um/s" & vbNewLine & "-----" & vbNewLine & "Ajuste
Quadrático" & vbNewLine & "a = " & fq & "um/s" & Chr(178)
formulario.msg.Refresh
If geral = 1 Then
If inv = 1 Then h = inverte_var()
arqres = FreeFile
Open "Resultado.dat" For Append As #arqres
Write #arqres, formulario.arq_des.Text, coan, "(" & CInt(xp1 /
15) & ":", CInt(yp1 / 15) & ")", "(" & CInt(xp2 / 15) & ":", CInt(yp2 /
15) & ")", "(" & CInt(xp3 / 15) & ":", CInt(yp3 / 15) & ")", "(" &
CInt(xp4 / 15) & ":", CInt(yp4 / 15) & ")", "(" & CInt(xpol / 15) & ":",
CInt(ypol / 15) & ")", fl, fl, fq, Data$ & "-" & Time$,
formulario.arq_ini.Text, formulario.arq_fin.Text

```

```

        Close #arqres
    End If

End Function

Function fit_lin(vet() As Double, li As Integer, ls As Integer, win)

    Dim sx As Double
    Dim sy As Double
    Dim sx2 As Double
    Dim sxy As Double
    Dim n As Integer
    sx = 0
    sy = 0
    sx2 = 0
    sxy = 0
    n = 0
    For i = li To ls
        sx = sx + vet(1, i)
        sy = sy + vet(win, i)
        sx2 = sx2 + (vet(1, i) ^ 2)
        sxy = sxy + (vet(1, i) * vet(win, i))
        n = n + 1
    Next i
    abc(0) = (sy * sx2 - sx * sxy) / (n * sx2 - sx * sx)
    abc(1) = (n * sxy - sx * sy) / (n * sx2 - sx * sx)
    n = 0
    For i = li To ls

        dp = (vet(win, i) - ((abc(1) * vet(1, i)) + abc(0))) ^ 2

        n = n + 1
    Next i
    ' abc(2) = Sqr(dp / (n - 1))
End Function

Function tempo_decorrido(wtem As String, tipo As String) As String
    Dim agora As Long
    Dim hor, min, seg As Integer
    wtem = Right(wtem, 2) + (Mid(wtem, 4, 2) * 60) + (Left(wtem, 2) *
3600)
    agora = Right(Time, 2) + (Mid(Time, 4, 2) * 60) + (Left(Time, 2) *
3600)
    wtem = agora - wtem
    If tipo = "S" Then
        tempo_decorrido = wtem
    End If
    seg = (wtem Mod 60)
    wtem = Int(wtem / 60)
    min = (wtem Mod 60)
    hor = Int(wtem / 60)
    If tipo = "H" Then
        tempo_decorrido = Format(hor, "00") & ":" & Format(min, "00")
& ":" & Format(seg, "00")
    End If
End Function

```

```

    End If

End Function
Function eliminavet(vet() As Double, vx As Single, vy As Single) As
Double
    Dim vetaux() As Double
    Dim aux As Integer
    For j = 1 To UBound(vet, 2)
        If vet(1, j) <> vx Or vet(2, j) <> vy Then
            'não deleta
            If aux < 1 Then
                aux = 1
            Else
                aux = UBound(vetaux, 2) + 1
            End If
            ReDim Preserve vetaux(1 To 2, 1 To aux)
            vetaux(1, aux) = vet(1, j)
            vetaux(2, aux) = vet(2, j)
        End If
    Next j
    frm_trata_local.msg.Caption = frm_trata_local.msg.Caption & "
inicio "
    frm_trata_local.msg.Refresh
    If aux > 0 Then
        ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To UBound(vetaux, 2))
        For k = 1 To UBound(vetaux, 2)
            dados_adq(1, k) = vetaux(1, k)
            dados_adq(2, k) = vetaux(2, k)
        Next k
    Else
        ReDim dados_adq(1 To 2, 1 To 1)
        ReDim vetaux(1 To 2, 1 To 1)
    End If
End Function

Function preview()
    Dim yp1i, yp1f As Double
    Dim xp1i, xp1f As Double
    Dim pas As Integer
    If (x0 > x1 And Abs(coan) <= 1) Or (y0 > y1 And Abs(coan) > 1) Then
        Y2 = y0
        X2 = x0
        y0 = y1
        x0 = x1
        y1 = Y2
        x1 = X2
    End If

    pas = 0
    ftl.im.Refresh
    ftl.im.Line (x0, y0)-(x1, y1), vbWhite
    If coan = 0 Then coan = 1000
End Function

```

```

coanp = -(1 / coan)
If (Abs(coan) <= 1) Then
  For yp1 = CInt(y0 - (x11 / 2)) To CInt(y0 + (x11 / 2))
    xp1 = ((yp1 - y0) / coanp) + x0
    ftl.im.PSet (xp1, yp1), vbRed
    For X = xp1 To (xp1 + (x1 - x0)) Step 15
      Y = coan * (X - xp1) + yp1
      ftl.im.PSet (X, Y), vbBlue
    Next X
    If pas = 1 Then
      pas = 2
      yp1f = Y
      xp1f = X
      comp = CInt(Sqr(((xp1f - xp1i) ^ 2) + ((yp1f - yp1i) ^ 2)) / 15)
    End If
  Next yp1
Else
  For xp1 = CInt(x0 - (x11 / 2)) To CInt(x0 + (x11 / 2))
    yp1 = coanp * (xp1 - x0) + y0
    ftl.im.PSet (xp1, yp1), vbRed
    For Y = yp1 To (yp1 + (y1 - y0)) Step 15
      X = ((Y - yp1) / coan) + xp1
      ftl.im.PSet (X, Y), vbBlue
      If pas = 0 Then
        yp1i = Y
        xp1i = X
        pas = 1
      End If
    Next Y
    If pas = 1 Then
      pas = 2
      yp1f = Y
      xp1f = X
      comp = CInt(Sqr(((xp1f - xp1i) ^ 2) + ((yp1f - yp1i) ^ 2)) / 15)
    End If
  Next xp1
End If

ftl.im.Circle ((x1 + x0) / 2, (y1 + y0) / 2), CInt(ftl.raio.Text), vbWhite
'trata as outras áreas
ftl.msg.Caption = ""
ReDim vx(1 To 1)
ReDim vy(1 To 1)
For i = 0 To ftl.im.Width Step 2 * x11
  For j = 0 To ftl.im.Height Step 2 * Abs(y0 - y1)
    If (CInt(ftl.raio.Text) ^ 2) - ((i - ((x1 + x0) / 2)) ^ 2) >= 0 Then
      If j <= CInt((y0 + y1) / 2) + Sqr((CInt(ftl.raio.Text) ^ 2) - ((i -
((x1 + x0) / 2)) ^ 2)) And j >= CInt((y0 + y1) / 2) -
Sqr((CInt(ftl.raio.Text) ^ 2) - ((i - ((x1 + x0) / 2)) ^ 2)) Then
        ftl.im.PSet (i, j), vbGreen
        'armazena valores de x
        For px = 1 To UBound(vx, 1)
          If vx(px) = i Then
            px = 0
            Exit For
          End If
        Next px

```

```

If px <> 0 Then
  If UBound(vx, 1) = 1 And vx(1) = 0 Then
    vx(1) = i
  Else
    ReDim Preserve vx(1 To UBound(vx) + 1)
    vx(UBound(vx)) = i
  End If
End If
'armazena valores de y
For py = 1 To UBound(vy, 1)
  If vy(py) = j Then
    py = 0
    Exit For
  End If
Next py
If py <> 0 Then
  If UBound(vy, 1) = 1 And vy(1) = 0 Then
    vy(1) = j
  Else
    ReDim Preserve vy(1 To UBound(vy) + 1)
    vy(UBound(vy)) = j
  End If
End If
ftl.msg.Caption = ftl.msg.Caption & i & "." & j & vbNewLine
End If
Next j
Next i
ftl.msg.Caption = ftl.msg.Caption & vbNewLine & UBound(vx) &
vbNewLine & UBound(vy)
End Function
Function min(valor1 As Double, valor2 As Double) As Double

  If (valor1 < valor2) Then
    min = valor1
  Else
    min = valor2
  End If
End Function

Private Function Replace(ByVal Texto _
  As String, ByVal Isto As String, _
  ByVal PorIsto As String) As String
  Dim i As Long

  If Len(Isto) < 1 Then
    Replace = Texto
    Exit Function
  End If

  For i = 1 To Len(Texto)
    If Mid(Texto, i, Len(Isto)) = Isto Then
      Replace = Replace & PorIsto
      i = i + (Len(Isto) - 1)

```

```

Else
  Replace = Replace & Mid(Texto, i, 1)
End If
Next i
End Function

```

## Módulo para o cálculo da Integral

```

Public FM() As Double
Public ZM() As Double
Public YM() As Double
Public XM() As Double
Public g() As Double
Public a, A_x, C_x As Double
Public b As Double
Public c As Double
Public CHF As Double
Public abc(0 To 4) As Double
Public FncExpInt() As Double
Public paso As Integer
Public vdados() As Double
Public Ge As Double
Public A1, A2, A3 As Double ' n=A1+A2c+A3c^2 n em m-3 c em mol/L
Public Const k As Double = 1.3806503E-23
Public Const Pi As Double = 3.14159265358979
Public Const epZERO As Double = 8.8542E-12
Public Const q As Double = 1.60218E-19 'carga elemental
Public Const epVd As Double = 3.81 * 8.8542E-12
Public Const uHF As Double = 6.394E-30

```

```

Function integra(wvet() As Double) As Double
  Dim somai As Double
  Dim somap As Double
  Dim eps As Double
  Dim It As Double
  eps = (wvet(0, UBound(wvet, 2)) - wvet(0, 0)) / UBound(wvet, 2)
  'soma indices impares
  somai = 0
  For i = 0 To (UBound(wvet, 2) - 1) Step 2
    somai = somai + wvet(1, i)
  Next i
  somai = 4 * somai
  'soma indices pares
  somap = 0
  For i = 0 To (UBound(wvet, 2) - 1) Step 2
    somap = somap + wvet(1, i)
  Next i
  somap = 2 * somap
  integra = (eps / 3) * (wvet(1, UBound(wvet, 2)) + wvet(1, 0) + somap + somai)
End Function

```

```

Function gera_integral(wpasso As Integer, wukt As Double, wlkt As Double, we As Double, wt0 As Double) As Double
  Dim cont As Long
  Dim px, py, pz, pt, It As Double
  Dim Acopl, Desac As Double
  Dim passo As Integer
  passo = wpasso
  px = ((2 * Pi) - 0) / passo ' fi1
  py = (wt0 - 0) / passo 'teta1
  pz = ((2 * Pi) - 0) / passo 'fi2
  pt = (wt0 - 0) / passo 'teta2
  ReDim FM(0 To passo, 0 To passo, 0 To passo, 0 To passo)
  'gera função
  For X = 0 To passo
    For Y = 0 To passo
      For z = 0 To passo
        For T = 0 To passo
          Desac = wukt * we * (Cos(Y * py) + Cos(T * pt))
          Acopl = wlkt * ((2 * Sin(Y * py) * Cos(X * px) * Sin(T * pt) * Cos(z * pz) - (Sin(Y * py) * Sin(X * px) * Sin(T * pt) * Sin(z * pz) - (Cos(Y * py) * Cos(T * pt)))
          FM(X, Y, z, T) = Exp(Desac - Acopl) * Sin(Y * py) * Sin(T * pt)

          Next T
        Next z
      Next Y
    Next X
  'integra em t (teta2)
  ReDim ZM(0 To passo, 0 To passo, 0 To passo)
  For X = 0 To passo
    For Y = 0 To passo
      For z = 0 To passo
        For T = 0 To passo
          ReDim Preserve g(0 To 1, 0 To T)
          g(0, T) = T * pt
          g(1, T) = FM(X, Y, z, T)
        Next T
        'Form1.It.Caption = g(0, 0) & ";" & g(0, UBound(g, 2))
        'Form1.It.Refresh
        ZM(X, Y, z) = integra(g())
      Next z
    Next Y
  Next X
  'integra em z (fi2)
  ReDim YM(0 To passo, 0 To passo)
  For X = 0 To passo
    For Y = 0 To passo
      For z = 0 To passo
        ReDim Preserve g(0 To 1, 0 To z)
        g(0, z) = z * pz
        g(1, z) = ZM(X, Y, z)
      Next z
      'Form1.Lz.Caption = g(0, 0) & ";" & g(0, UBound(g, 2))
      'Form1.Lz.Refresh

      YM(X, Y) = integra(g())
    Next Y
  Next X

```



Next X

```
'integra em y (teta1)
ReDim XM(0 To passo)
For X = 0 To passo
  For Y = 0 To passo
    ReDim Preserve g(0 To 1, 0 To Y)
    g(0, Y) = Y * py
    g(1, Y) = YM(X, Y)
  Next Y
  'Form1.ly.Caption = g(0, 0) & ";" & g(0, UBound(g, 2))
  ' Form1.ly.Refresh
```

```
XM(X) = integra(g())
Next X
```

```
'integra em x (fi1)
For X = 0 To passo
  ReDim Preserve g(0 To 1, 0 To X)
  g(0, X) = X * px
  g(1, X) = XM(X)
Next X
  'Form1.lx.Caption = g(0, 0) & ";" & g(0, UBound(g, 2))
  'Form1.lx.Refresh
gera_integral = integra(g())
```

```
End Function
Function integra_por_param()
Dim num, den As Double
Dim ce, funzero As Double
Dim redi As Integer
Ntxt = FreeFile
'integra para campo zero
den = 1
If Form1.caco.Value <> 1 Then den =
gera_integral(CInt(Form1.passo.Text), CDbI(Form1.ukt.Text),
CDbl(Form1.lkt.Text), 0, (4 * Atn(1#)))
num = gera_integral(CInt(Form1.passo.Text), CDbI(Form1.ukt.Text),
CDbl(Form1.lkt.Text), 0, CDbI(Form1.i0.Text))
funzero = num / den
```

```
'Integra para os outros valores de E
Open "arquivos\RoxE.dat" For Output As #7
Write #7, "E", "R0x", "R0int", "R0exp", "corr", "Eapl"
For o = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
  ce = FncExpInt(1, o)
  If ce <> 0 Then
    den = 1
    If Form1.caco.Value <> 1 Then den =
gera_integral(CInt(Form1.passo.Text), CDbI(Form1.ukt.Text),
CDbl(Form1.lkt.Text), CDbI(ce), (4 * Atn(1#)))
num = gera_integral(CInt(Form1.passo.Text),
CDbl(Form1.ukt.Text), CDbI(Form1.lkt.Text), CDbI(ce),
CDbl(Form1.i0.Text))
FncExpInt(3, o) = (num / den) / funzero
' Form1.field.Text = Format(ce, "Scientific")
```

```
Form1.field.Text = Format(ce, "#.####E+")
```

```
Form1.field.Refresh
Form1.r.Caption = "Intergrando " & o & " de " &
UBound(FncExpInt, 2) & vbNewLine & "Prob: " & (num / den) / funzero
Form1.r.Refresh
End If
' campo, roexp,rointegrada, gama,correcao
Write #7, FncExpInt(1, o), FncExpInt(2, o), FncExpInt(3, o),
FncExpInt(4, o), FncExpInt(5, o), FncExpInt(6, o)
Next o
Close #7
End Function
Function correcao_conc()
Dim expo, Eef As Double
Dim M1, M2, soma, epHf, nd, T, c, l, Eapl, capa, a, P1, P2, gamaG, Eo, Ehf,
X, VZero, RoEx, XI As Double
Dim vegama() As Double
Dim DC_HF, DC_H2O As Double
'q = 1.6E-19 'carga elemental
'epVd = 3.81 * 8.8542E-12
epHf = CDbI(Form1.er.Text) * 8.8542E-12 '
T = CDbI(Form1.temperatura.Text) 'temperatura
'k = 1.38E-23 ' constante de boltzmann
c = CDbI(Form1.concentracao.Text) 'concentração de ions (ph=1)
l = CDbI(Form1.il.Text) 'espessura do vidro
X = CDbI(Form1.wx.Text)
M1 = 4 * Sqr(2 * epHf * k * T * c) / (epVd ^ 2)
M2 = (2 * k * T) / (q * l)
Ehf = 4 * Sqr(2 * c * k * T / epHf)
Eo = epHf * Ehf / epVd
'uHF = 6.394E-30

'carrega vetor com valores de E
Ntxt = FreeFile
Open "arquivos/roxe.dat" For Input As Ntxt
' Input #Ntxt, xxx1, xxx2, xxx3, xxx4, xxx5, xxxxx6

redi = 0
Do Until EOF(Ntxt)
  redi = redi + 1
  ReDim Preserve FncExpInt(1 To 6, 1 To redi)
  'campo, ro experimental, ro integrada, gama->ro integrada
  corrigida.correcao
  Input #Ntxt, FncExpInt(1, redi), FncExpInt(2, redi), FncExpInt(3,
redi), FncExpInt(4, redi), FncExpInt(5, redi), FncExpInt(6, redi)

Loop
Close #Ntxt
'correção com a concentração
'Open "arquivos\_RoxEcorr_" & Form1.File1.FileName For Output As
#7
Open "arquivos\_RoxEcorr.dat" For Output As #7
Write #7, "Eapl", "R0exp", "R0int", "R0corr"
capa = q * Sqr(2 * c) / (epHf * k * T)
soma = 0
nd = 0
```

```

For i = 1 To UBound(FncExpInt, 2)
    'campo.roexpe, ro int,rointecorr
    If FncExpInt(6, i) <> 0 Or FncExpInt(4, i) <> 0 Or FncExpInt(3, i)
Or FncExpInt(5, i) <> 0 Then
        Write #7, FncExpInt(6, i), FncExpInt(4, i), FncExpInt(3, i),
FncExpInt(3, i) * FncExpInt(5, i)
        soma = soma + ((FncExpInt(3, i) * FncExpInt(5, i)) -
FncExpInt(4, i) ^ 2)
        nd = nd + 1
    End If
Next i
    Form1.r.Caption = "Soma=" & Format(soma, "#.####E+") &
vbNewLine & "Nd=" & Format(nd, "#.####E+") & vbNewLine &
"Chi=" & Format(Sqr(soma / (nd - 2)), "#.####E+")
    Form1.r.Refresh
    Form1.lx.Caption = "Soma=" & Format(soma, "#.####E+") &
vbNewLine & "Nd=" & Format(nd, "#.####E+") & vbNewLine &
"Chi=" & Format(Sqr(soma / (nd - 2)), "#.####E+")
    Form1.lx.Refresh

' For i = 1 To 4000
'     Write #7, 0, 1, 1, 1
'
' Next i

Close #7
End Function

```

## Referências

- [1] MARGULIS, W.; LAURELL, F. Interferometric study of poled glass under etching. **Optics Letters**, v. 21, n. 21, p. 1786 – 1788, 1996.
- [2] TRIQUES, A. L. C.; CORDEIRO, C. M. B.; BALESTRIERI, V.; LESCHE, B.; MARGULIS, W.; CARVALHO, I. C. S. Depletion region in thermally poled fused silica. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 18, p.2496 – 2498, 2000.
- [3] TRIQUES, A. L. C.; CARVALHO, L. C. S.; MOREIRA, M. F.; CARVALHO, H. R.; FISCHER, R.; LESCHE, B.; MARGULIS, W. Time evolution of depletion region in poled silica. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 18, p. 2948 – 2950, 2003.
- [4] TRUKS, G.W. et al. Mechanisms of HF Etching of Silicin Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 4, p. 504-507, 1990.
- [5] LESCHE, B. et al. Etching of silica glass under electric fields. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 11, p. 2172 – 2175, 1997.
- [6] GARCIA, F. C. **Polarização Eletrotérmica de Vidros, Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares**. Rio de Janeiro:PUC, 2000.
- [7] ROJAS, G. A. Q. **Polarização Eletrotérmica de Vidros e Fibras Ópticas**. Rio de Janeiro:PUC, 2005.
- [8] AYOTTE, P.; HÉBERT, M.; MARCHAND, P. Why is hydrofluoric acid a weak acid?. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, 184501, 2005.
- [9] LAASONEN, K.; LARRUCEA, J.; SILLAPÄÄ, A. Ab Initio Molecular Dynamics Study of a Mixture of HF(aq) and HCl(aq), **The Journal Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12699 – 12706, 2006.
- [10] RAUGEI, S.; KLEIN, M. L. Ab Initio Molecular Dynamics Investigation of the Formyl Cation in the Superacid SbF<sub>5</sub>/HF. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 34, p. 8212-8219, 2001.
- [11] GIGUERE, P. A.; TURRELL, S. The nature of hydrofluoric acid. A spectroscopy study of the proton-transfer complex  $H_3O^+F^-$ . **Journal American Chemical Society**, v. 102, p. 5473 – 5477, 1980.

- [12] McTIGUE, P.; O'DONNELL, T.; VERITY, B. The determination of fluoride ion activities in moderately concentrated aqueous hydrogen fluoride. **Australian Journal of Chemistry**, v. 38, p. 1797 – 1807, 1985.
- [13] UNITED LENS COMPANY – Materials – Fused Silica, 2008. Disponível em: <<http://www.unitedlens.com/page170.html>>. Acesso em: 05 de outubro de 2009
- [14] NITRO QUÍMICA. HF – Guia Médico para Ácido Fluorídrico HF, 2007. Disponível em: <<http://www.nitroquimica.com.br/SiteCollectionDocuments/produtos/Guia%20M%C3%A9dico.pdf>> Acesso em: 20 de maio de 2009
- [15] F. MAIA. Ficha de Segurança, . 2007. Disponível em: <[http://www.fmaia.com.br/fichas\\_de\\_seguranca/AC%20007.doc](http://www.fmaia.com.br/fichas_de_seguranca/AC%20007.doc)> Acesso em: 15 de abril de 2009.
- [16] MINISTÉRIO DA DEFESA. Normas Administrativas Relativas às Atividades com Ácido Fluorídrico, 2006. Disponível em: <<http://www.dfpc.eb.mil.br/institucional/legislacao/FogosArtificios/HF/NORMAS%20SOBRE%20HF%20-%20%20Rev%20DPG1.doc>> Acesso em: 10 de fevereiro de 2009.
- [17] KITAMURA, R.; PILON, L.; JONASZ, M. Optical Constants of Fused Quartz From Extreme Ultraviolet to Far Infrared at Near Room Temperatures. **Applied Optics**, v. 46, n. 33, p. 8118-8133, 2007.
- [18] UNITED LENS COMPANY – herasil, 1994. Disponível em: <<http://www.unitedlens.com/stuff/contentmgr/files/226b47c5d575a0530afcf452700c7315/misc/herasil.pdf>> Acesso em: 14 de maio de 2009.
- [19] HOSHINO, T.; NISHIOKA, Y. Etching process of  $SiO_2$  by HF molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 5, p. 2109-2114, 1999.
- [20] MARLONE, L.J. **Basic Concepts of Chemistry**, 6ed, Saint Louis: John Wiley, 2004.
- [21] SANTIAGO NETO, R. B. **Técnica interferométrica para medidas de alta precisão do índice de refração de líquidos transparentes**. Juiz de Fora: UFJF, 2002.
- [22] CARLOSON, S. A Homemade High-Precision Thermometer, **Scientific American**, 1999.

- [23] APSAROV, A. P.; KRYUKOVSKII, V. A. Conductivity of Low-Temperature  $\text{KF-AlF}_3$  Electrolytes Containing Lithium Fluoride and Alumina. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 43, n. 8, p. 870-874, 2007.
- [24] PERERA, K.; DISSANAYAKE, A. A. K. L. Conductivity variation of liquid electrolyte, EC : PC :  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  with salt concentration. **Sri Lankan Journal of Physics**, v. 7, p. 1 – 5, 2006.
- [25] WTW – complete catalog pdf, 2008 . Disponível em: < [http://www.wtw.com/media/999038US-USA\\_Labor2008\\_web.pdf](http://www.wtw.com/media/999038US-USA_Labor2008_web.pdf) >. Acesso em 31 de agosto de 2009
- [26] KNOTTER, D. M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF – Based solutions. *Journal American Chemical Society*, v. 122, p. 4345 – 4351, 2000
- [27] REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. London: McGraw – Hill, 1965.
- [28] McQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper Collins Publishers, 1976.
- [29] DAVID, J. J. **Classical electrodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 2. ed, 1975.
- [30] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1982
- [31] MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. v. I. Ponta Grossa:UEPG, 2000.
- [32] MEZZASALMA, S. A. Debye-Huckel constant and average particle size of a colloidal dispersion of solid aggregates. Evaluation of  $k\langle r \rangle$  to characterize repulsive DLVO-based interactions. Application to the  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  system. **Chemical Physics Letters**. v.274, p. 213-216, 1997.
- [33] TESCHKE, O.; CEOTTO, G.; SOUZA, E. F. Interfacial aqueous solutions dielectric constant measurements using atomic force microscopy. **Chemical Physics Letters**. v.326, p. 328-334, 2000.
- [34] FORBES MARSHALL - Dielectric constants. Disponível em: <<http://www.forbesmarshall-inc.com/Level1/dielectricconstants.asp>> Acesso em: 08/07/2009.

- [35] CLIPPER CONTRLS – Control Solutions of Industry - Dielectric Constant Reference Guide, 2005. Disponível em: < [http://clippercontrols.com/info/dielectric\\_constants.html](http://clippercontrols.com/info/dielectric_constants.html)> Acesso em :08/07/2009.
- [36] WIKIPEDIA - Relative static permittivity. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric\\_constant](http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_constant)> Acesso em: 08/07/2009
- [37] ARCHER, D. G.; WANG, P. The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 19, n. 2, p. 371 – 411, 1990
- [38] FUOSS, R. M.; ONSAGER, L. Conductance of unassociated electrolytes. **Journal Physical Chemistry**, v. 61, p. 668 – 682, 1957
- [39] MIYOSHI, K. Comparison of the conductance equations of Fuoss-Onsager, Fuoss-Hsia and Pitts with the data of Bis(2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline) Cu(I) perchlorate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, p. 426 – 430, 1973
- [40] HANNAY, N. B.; SMYTH, C. P. The Dipole Moment of Hydrogen Fluoride and the Ionic Character of Bonds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 2, p. 171-173, 1946.
- [41] GREGORY, J. K., et al. The Water Dipole Moment in Water Clusters. **Science**, v. 275, n. 814, p. 814 – 817, 1969.
- [42] LOVAS, F. J. Microwave spectral tables II. Triatomic Molecules. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 7, n. 4 , p. 1447-1749, 1978.
- [43] CHRISTIANSEN, O.; HÄTTIG, C.; GAUSS, J. Polarizabilities of CO, N<sub>2</sub>, HF, Ne, and CH<sup>+</sup> from ab initio calculations: Systematic studies of electron correlation, basis set errors, and vibrational contributions. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 12, p. 4745 – 4757, 1998.
- [44] PECUL, M.; RIZZO, A. Relativistic effects on the electric polarizabilities and their geometric derivatives for hydrogen halides and dihalogens – a Dirac – Hartree - Fock study. **Chemical Physics Letters**, v. 370, p. 578 – 588, 2003.  
doi:10.1016/S0009-2614(03)00153-2
- [45] BECKER R.; SAUTER, F. **Theorie der Elektrizität**, ISBN 3-519-23006-2, Teubner, 1973.

- [46] MARSHALL, W. L. Dielectric Constant of Liquids (Fluids) Shown to be Simple Fundamental Relation of Density over Extreme Ranges from -50oC to +600oC, Believed Universal. **Nature Precedings**, hdl:10101/npre.2008.2474.1, 2008.
- [47] MOREIRA, M. F. **Caracterização Espacial de  $\chi^2$  induzido em Vidros**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2000.
- [48] JANZ, G. J.; TAIT, M. J. Application of the Fuoss-Onsager theory to conductance data for sodium and potassium iodide solutions in various solvents. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 45, p. 1101-1108, 1967.
- [49] PITTS, E.; TABOR, B. E., Concentration Dependence of Electrolyte Conductance. **Transactions of the Faraday Society**, v. 65, p. 849 – 862, 1969.
- [50] PAWLOWICZ, R. **Calculating the conductivity of natural waters**. British Columbia:UBC, 2007.
- [51] WRIGHT, M. R. **An introduction Aqueous Electrolyte Solutions**, New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [52] KREITH, F. **Princípios de Transferência de Calor**. São Paulo: Thomson, 2003.
- [53] INCROPERA, F I.; De WITT, D. P. **Transferência de Calor e Massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [54] RIBEIRO, A. C. F., et al. Mean distance of closest approach of ions: Sodium salts in aqueous solutions, **Journal of Molecular Liquids**, v. 128, 134 – 139, 2006.
- [55] ALBERTN, K. F.; VALLE, M. A.; PEREYRA, I. Study of MOS Capacitors With TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> gate Dielectric. **Journal Integrated and Systems**, v.2, p. 89-93, 2007.