

EDGARD MOREIRA GANZAROLLI

**TITULADOR POTENCIOMÉTRICO AUTOMATIZADO
BASEADO EM SISTEMA DE FLUXO MONOSSEGMENTADO**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Química Analítica.
Universidade Federal de Santa Catarina.
Orientador: Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza.

FLORIANÓPOLIS

1997

EDGARD MOREIRA GANZAROLLI

**TITULADOR POTENCIOMÉTRICO AUTOMATIZADO BASEADO EM
SISTEMA DE FLUXO MONOSSEGMENTADO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Curso de Pós-Graduação em Química Analítica da Universidade Federal de Santa
Catarina, pela Comissão formada pelos professores:

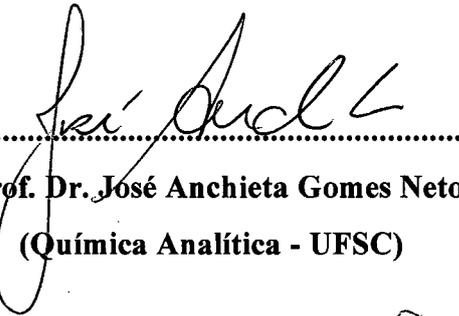


Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
(Orientador)

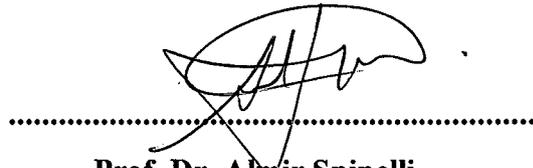


Prof. Dr. Adilson José Curtius
(Coordenador)

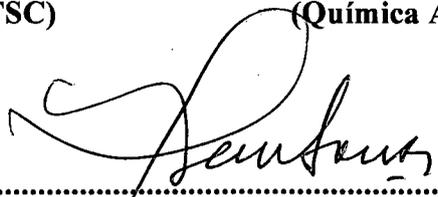
Membros da Banca



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
(Química Analítica - UFSC)



Prof. Dr. Almir Spinelli
(Química Analítica - UFSC)



Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
(Química Analítica - UFSC)

Florianópolis, 21 de fevereiro de 1997

“Aos meus felinos”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS AUTOMÁTICOS DE ANÁLISE.....	2
2.2 INJETORES PARA ANÁLISE EM FLUXO.....	5
2.3 MICROCOMPUTADORES.....	8
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	9
3.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	9
3.1.1 EQUIPAMENTOS.....	9
3.1.2 REAGENTES.....	9
3.2 MONTAGEM.....	11
3.2.1 SISTEMA DE FLUXOS.....	11
3.2.2 REATOR.....	12
3.2.3 CELA DE DETECÇÃO.....	12
3.2.4 PARTE ELETRÔNICA.....	13
3.2.5 <i>DRIVE</i> DE POTÊNCIA.....	13
3.3 OPERAÇÃO.....	16
3.3.1 VISÃO GERAL.....	16
3.1.2 ALGORITMO DAS APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS.....	18
3.3.3 FIAGRAMA E CURVA DE TITULAÇÃO.....	19
3.3.4 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA.....	22
3.3.5 SISTEMA INJETOR.....	23
3.3.6 MÉTODO DE INJEÇÃO DOS REAGENTES.....	24
3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	25
3.4.1 SOLUÇÃO CARREGADORA.....	25
3.4.1.1 COMPOSIÇÃO.....	25

3.4.1.2	CONCENTRAÇÃO.....	26
3.4.1.3	pH.....	26
3.4.2	TEMPO TOTAL DE INJEÇÃO DOS REAGENTES.....	26
3.4.3	VAZÕES DAS LINHAS DE FLUXO.....	27
3.5	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TITULADOR.....	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	SOLUÇÃO CARREGADORA.....	28
4.1.1	COMPOSIÇÃO.....	28
4.1.2	CONCENTRAÇÃO.....	30
4.1.3	pH	31
4.2	MÉTODO DE INJEÇÃO DOS REAGENTES.....	33
4.3	REATOR DE FLUXO TURBULENTO.....	35
4.4	CELA DE DETECÇÃO.....	37
4.5	FIAGRAMAS E CURVAS DE TITULAÇÃO.....	37
4.6	TEMPO TOTAL DE INJEÇÃO DOS REAGENTES.....	40
4.7	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TITULADOR.....	41
5.	CONCLUSÕES.....	44
6.	ANEXO 1 -MATERIAL BÁSICO PARA CONFECÇÃO DO TITULADOR.....	46
7.	ANEXO 2 - PROGRAMA DE CONTROLE.....	48
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

1. Titulador automático de Ziegel	2
2. Titulação em sistema FIA.	4
3. Injetor com septo de borracha	6
4. Válvula rotatória em posição de amostragem.....	7
5. Injetor proporcional.....	7
6. Esquema geral do titulador potenciométrico automatizado.....	11
7. Partes do reator de fluxo turbulento.....	12
8. Corte longitudinal da cela de detecção com eletrodo instalado	13
9. Circuito eletrônico completo do <i>drive</i> de potência do titulador	15
10. Circuito impresso do <i>drive</i> em tamanho real (escala 1:1).....	15
11. Fluxograma simplificado do programa de controle <i>TITFLUX</i>	16
12. Δn_i vs. i , para i de 1 a 7 e $N=100$	18
13. Diagrama e curva de titulação de titulação hipotética	20
14. Seqüência de passos para formação do monossegmento.....	24
15. Método de injeção empregado.....	25
16. Sinal relativo a injeção de NaOH em água destilada	28
17. Sinal relativo a injeção de NaOH em solução de KCl	29
18. Sinal relativo a injeção de NaOH em solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{ác. cítrico}$	29
19. Sobreposição de picos de NaOH em $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{ác. cítrico}$ em conc. variável....	31
20. Curvas de titulação de HCl com NaOH.....	32
21. Métodos de injeção propostos.....	33
22. Formas dos sinais empregando injeção com borda coincidente.....	35
23. Funcionamento do reator de fluxo turbulento.....	36
24. Diagrama de titulação de NaOH com HCl.....	38
25. Diagramas de titulações de NaOH com HCl.....	39
26. Curvas de titulação de NaOH com HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	40

LISTA DE TABELAS

1. Material volumétrico utilizado no método tradicional.....	10
2. Condições experimentais utilizadas para testar soluções carregadoras.....	26
3. Altura máxima do pico e tempo para retorno à linha de base.....	30
4. Concentrações de HCl obtidas com solução tampão carregadora $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	32
5. Massa de água liberada em função do tempo de acionamento.....	34
6. Valores de <i>t_{tot}</i> que produziram com os menores valores de SD%.....	40
7. Determinações de HCl pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado.....	42
8. Determinações de HNO ₃ pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado.....	42
9. Determinações de HAc pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado.....	42
10. determinações de HAc em vinagres.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS

cc	Corrente Contínua
CI	Circuito Integrado
DI	Diâmetro Interno
DIL	Dual In Line
FIA	Flow Injection Analysis
LED	Light Emitting Diode
PC	Personal Computer
PTFE	Politetrafluoroetileno
TTL	Transistor Transistor Logic
<i>calcamos</i>	concentração da amostra padronizada
<i>ctit</i>	concentração do titulante
<i>camos</i>	concentração da amostra
<i>deltemp%</i>	intervalo de tempo
<i>npotmax%</i>	índice dos potenciais de pico
<i>np%</i>	número máximo de pontos
<i>potmax()</i>	potencial de pico (variável indexada)
<i>px(i%)</i>	tempo de injeção do titulante após processamento (variável indexada)
<i>py(i%)</i>	potencial de pico após processamento (variável indexada)
<i>tamos</i>	tempo de injeção da amostra
<i>ttit()</i>	tempo de injeção do titulante (variável indexada)
<i>ttot</i>	tempo total de injeção (titulante+amostra)
<i>vamos</i>	volume de amostra
<i>vazamos</i>	vazão da amostra
<i>vaztit</i>	vazão do titulante
<i>vrelat2</i>	porcentagem volumétrica de titulante
<i>vtit</i>	volume de titulante
<i>tant</i>	tempo anterior de titulante

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um sistema automatizado para titulação em fluxo, empregando como detector um eletrodo de vidro combinado. Seu modo de operação baseia-se na injeção sucessiva de várias zonas de reagentes segmentadas por duas bolhas de ar em uma solução carregadora. Em uma determinada titulação, a razão volumétrica titulante/titulado presente em cada zona de reagentes, se aproxima sucessivamente de seu valor no ponto de equivalência. Este processo de aproximações sucessivas é gerenciado por um programa escrito em linguagem Quick Basic 4.5 (Microsoft), responsável pelo controle de todo o processo de titulação e aquisição de dados. Obteve-se o fluxo monossegmentado através de um processo de injeção hidrodinâmica, o qual emprega cinco válvulas solenóides de três vias e três confluências de acrílico. A mistura entre os reagentes é feita usando-se um reator de fluxo turbulento, constituído pela união de pequenos tubos com diâmetros internos diferentes. O sistema foi testado para titulações de HCl, HNO₃ e CH₃COOH em diversas concentrações com solução padrão de NaOH. A precisão dos resultados foi de $\pm 0,5\%$. A exatidão foi avaliada em relação ao método tradicional de titulação, realizado com bureta e indicador colorimétrico e apresentou desvios que ficaram dentro da faixa de precisão das medidas. O sistema foi capaz de realizar 20 titulações por hora e consumiu em média, 2 mL de amostra por titulação.

Palavras-chave: Automação; Titulação Potenciométrica; Análise em Fluxo

ABSTRACT

AUTOMATED POTENTIOMETRIC TITRATOR BASED IN MONOSEGMENTED FLOW SYSTEM. A new automated system for acid-base flow titrations is proposed. In the operation mode, several sample to titrant volumetric ratios are injected in an air segmented plug. Five three way solenoid valves and three acrylic junctions, assembled in a hydrodynamic injection system, were accountable for the monosegmented reagents plug formation. A turbulent flow reactor was used for a perfect mix of reagents in the plug. The detector system employed a glass combined electrode fitted in an acrylic holder. Titrations of hydrochloric, nitric and acetic acids, in several concentrations, were performed with standard sodium hydroxide, for evaluation of the efficiency of the system. The relative standard deviation of the determinations was about $\pm 0,5\%$ and each titration was carried out in 3-4 minutes. A Quick BASIC 4.5[®] program was developed for the titrator control.

1 - INTRODUÇÃO

No estágio de desenvolvimento tecnológico que se encontra o mundo atual, observa-se um rápido aparecimento de novos equipamentos e novas tecnologias. Além disto, os novos modelos de aparelhos já existentes, possuem uma clara tendência a se tornarem mais automáticos do que seus precedentes. Hoje podemos encontrar no mercado diversos aparelhos automáticos, tais como, televisores, máquinas fotográficas, espremedores de laranja, entre outros. Esta tendência cibernética tem alcançado quase todos os setores da atividade humana, e é neste contexto geral de automação, voltado para a área da Química Analítica, que se encontra o trabalho aqui apresentado.

O método de titulação visa a determinação de uma espécie química em solução (titulado), a partir da quantidade gasta de uma outra espécie (titulante), necessária para reagir estequiometricamente com este titulado. As quantidades de titulado ou titulante mencionadas podem ser: *massa*, no caso de titulações gravimétricas e *volume*, nas titulações volumétricas. Existem também as titulações coulométricas, onde a *quantidade de titulante* é a quantidade de carga elétrica necessária para provocar uma reação quantitativa com o titulado¹. Para se medir a quantidade gasta do titulante, é necessário que se faça sua adição de forma gradativa sobre o titulado, até que este tenha sido completamente consumido pela reação. Esta natureza seqüencial do método o torna muito beneficiado pelas vantagens da automação.

O sistema aqui proposto, pode ser definido como um titulador em fluxo capaz de realizar titulações completas de forma automática. Este titulador opera com o sistema de fluxo monossegmentado e possui detecção potenciométrica.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS AUTOMÁTICOS DE ANÁLISE

A primeira proposta para a automação de uma titulação foi feita por ZIEGEL em 1914². Neste trabalho, o autor apresentou um titulador automático com detecção potenciométrica, capaz de realizar uma titulação completa do íon dicromato com o íon ferroso. Um sistema eletro-mecânico possibilitava que a solução titulante fosse dispensada de uma bureta até que o ponto de equivalência fosse atingido (Figura 1).

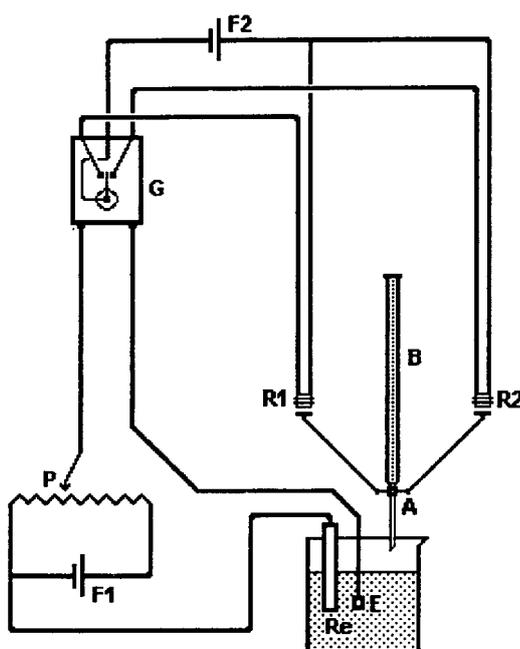


Figura 1. Esquema simplificado do titulador automático de Ziegel. Sendo: A = torneira especial; B = bureta; E = eletrodo de platina (indicador); F1 = fonte de 1 volt; F2 = fonte de 6 volts; G = galvanômetro de Weston; Re = eletrodo de calomelano (referência); R1 e R2 relés; P = potenciômetro. Adaptado de (2).

Em 1952 HALLIKAINEN e POMPEO³ apresentaram um dos primeiros tituladores que trabalhava pelo método de fluxo contínuo, destinado à determinação de mercaptanas em gasolina. Neste tipo de titulador, o fluxo de amostra e o fluxo de titulante confluíam para um recipiente contendo um eletrodo íon seletivo. A velocidade de bombeamento da amostra era mantida constante, enquanto a do titulante era variada até se atingir o ponto de

equivalência. A concentração de mercaptanas na amostra era proporcional à velocidade de bombeamento do titulante.

A partir desta data, diversos tituladores automáticos de fluxo contínuo foram sendo desenvolvidos, sendo que estes variavam entre si, quanto ao grau de automação, tipo de titulação, sistema de detecção, etc.⁴. Em 1961 NICHOLSON⁵ apresentou um sistema de titulação em fluxo contínuo que operava com base na potenciometria diferencial e em 1964 BLAEDEL e LAESSIG⁶ apresentaram um titulador de fluxo contínuo com leitura direta e que trabalhava de forma automática.

Um método de titulação, onde o fluxo de amostra confluiu com um fluxo titulante de concentração variável, foi apresentado por FLET e HO⁷ em 1974. Este método utilizava uma câmara de dispersão para se obter um gradiente de concentração do titulante.

De forma paralela, a crescente demanda de análises imposta a alguns tipos de laboratórios, também convergia os esforços de automação para outras metodologias analíticas, não se limitando apenas aos métodos titulométricos de análise. As determinações realizadas em laboratórios de análises clínicas figuram entre aquelas que mais contribuíram para o desenvolvimento dos analisadores automáticos⁸. Isto porque, elas exigem três requisitos importantes para que a automação de um método seja viável: *rapidez nas determinações, grande número de amostras e redução da possibilidade de erros*. Em consequência disto, surgiu em 1957 o analisador em fluxo segmentado por bolhas de ar. Este aparelho foi apresentado por SKEGGS⁹ e sua primeira versão era capaz de fazer determinações de uréia e glicose em amostras de sangue ou soro. Este analisador foi produzido comercialmente pela firma americana *Technicon Co.* com o nome de *AutoAnalyser*[®], e se tornou muito comum em laboratórios de análises clínicas. A importância deste aparelho em relação aos métodos de análise em fluxo, está relacionada com a segmentação das zonas de amostras por bolhas de ar.

Em 1975 iniciou-se a *era FIA*, que é a metodologia analítica realizada através do sistema de injeção em fluxo, conhecida internacionalmente pela iniciais do inglês *Flow Injection Analysis*. Neste método, a amostra é injetada em uma solução carregadora isenta de bolhas de ar e desta forma transportada até o detector^{10,11,12}. Durante o percurso entre o ponto de injeção e o detector, conhecido como percurso analítico, a amostra pode sofrer uma série de processos, tais como, dispersão, receber reagentes por confluência, diálise, etc.¹³. Este sistema foi patenteado por RUZICKA em 1975, que também foi responsável por grande parte de seu aperfeiçoamento e sua divulgação, feita através de uma série de dez

artigos¹⁴. Contudo, deve-se lembrar, que o método de injeção da amostra em um fluxo carregador isento de bolhas de ar, já havia sido utilizado por outros pesquisadores antes de 1975¹⁵. O grupo liderado por PUNGOR utilizou o sistema de injeção da amostra no fluxo carregador não segmentado em 1970¹⁶ e 1974¹⁷.

A ausência de bolhas de ar separando as diferentes zonas de amostra, foi uma das diferenças mais marcantes entre o sistema FIA e o sistema segmentado de SKEGGS¹⁸.

O sistema FIA se tornou muito popular devido a uma série de vantagens que apresentava em relação aos métodos tradicionais de batelada. Entre estas pode-se citar, a maior velocidade nas análises, redução de riscos de contaminação, pequeno volume de amostra requerido e principalmente, a possibilidade de automação do método¹⁰.

Um método de titulação empregando o sistema FIA foi apresentado no IX artigo da série publicada por RUZICKA *et al.*¹⁹ Tratava-se basicamente de um sistema de um ou dois canais contendo um injetor e uma câmara de mistura (CM) conforme mostra a Figura 2-A.

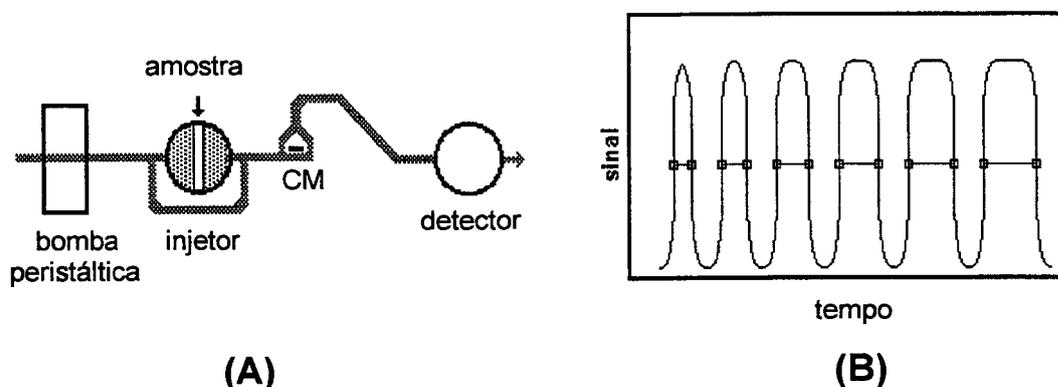


Figura 2. Titulação em sistema FIA: (A) sistema de fluxo; (B) diagrama; CM = câmara de mistura. Adaptado de (11).

Para se proceder a titulação, soluções padronizadas do titulando eram injetadas em um fluxo constante de titulante. O diagrama resultante apresentava os picos correspondentes aos respectivos padrões, nos quais tomava-se a medida de suas larguras à meia altura (Figura 2-B). A partir destes dados, era feita uma curva de calibração do tipo, Δt vs. $\log C$ (sendo Δt a largura do pico tomada à meia altura dividida pela velocidade do papel registrador e C a concentração da solução padronizada). Injetando-se a amostra desconhecida sob as mesmas condições experimentais, obtinha-se sua largura de pico, com a qual determinava-se sua concentração com auxílio da curva de calibração. Este sistema

possibilitou grande rapidez nas análises, podendo realizar cerca de 30 determinações/hora com precisão semelhante à do método tradicional. Como neste tipo de titulação, a quantificação do analito geralmente era feita através da curva de calibração, esta *titulação em FIA* assemelhava-se mais às técnicas analíticas relativas do que aos procedimentos titulométricos propriamente ditos, e por esta razão, muitas vezes é denominada *pseudo-titulação*. Para se realizar a titulação sem auxílio da curva de calibração, havia a necessidade de se conhecer com precisão diversos parâmetros do equipamento, tais como: volume da câmara de mistura, a vazão do carregador e o coeficiente de dispersão²⁰.

Quando o sistema em fluxo segmentado por bolhas de ar parecia seguir rumo ao esquecimento, PASQUINI e OLIVEIRA, apresentaram em 1985 o sistema de fluxo monossegmentado²¹. Neste sistema, a zona de amostra era injetada no fluxo carregador entre duas bolhas de ar e desta forma sua dispersão axial era bastante minimizada. Isto permitiu a realização de análises, onde o tempo de residência da mistura reacional era longa demais para os sistemas FIA tradicionais.

Em 1995, KORN *et al.*²² apresentaram um titulador com detecção fotométrica e injeção de reagentes através de válvulas solenóides de 3 vias. Neste sistema, misturas de amostra e titulante, com diferentes razões volumétricas *amostra/titulante*, eram injetadas no fluxo carregador. A razão volumétrica dos reagentes era variada até se atingir o ponto de equivalência. Este método estava baseado no algoritmo das aproximações sucessivas ou amostragem binária conforme definido por KORN *et al.* O processo era controlado por microcomputador e automatizado em relação a cada titulação. A grande vantagem deste método, foi a possibilidade da realização de titulações em fluxo sem a necessidade de calibração do sistema com soluções padronizadas do próprio analito.

2.2 INJETORES PARA ANÁLISE EM FLUXO

O processo utilizado para se introduzir a alíquota de amostra ou reagente em um sistema de análise em fluxo é um dos itens de maior importância deste sistema como um todo. Isto é tão relevante, que a própria sigla FIA, deriva do método utilizado inicialmente para a introdução da amostra no módulo de análise²³. Isto porque, nas primeiras versões do sistema FIA a amostra era *injetada* em uma solução carregadora com auxílio de uma seringa hipodérmica. Os primeiros injetores eram formados basicamente por dois blocos de acrílico que prendiam um septo de borracha de silicone, através do qual a amostra era injetada (Figura 3). Este tipo de injetor logo se mostrou inadequado, pois apresentava

alguns problemas. Geralmente, o septo não suportava mais do que 30 injeções e depois disto começava a vazar e tinha que ser substituído. Outro problema estava relacionado com a precisão das determinações, já que esta dependia muito da habilidade do analista em fazer as injeções de maneira reprodutível. Havia também um problema resultante do aumento brusco da pressão hidrodinâmica do sistema no momento da injeção da amostra. Este *pulso* de pressão podia provocar variações nas vazões dos reagentes e em consequência disto, ocorria uma perda de repetibilidade²³.

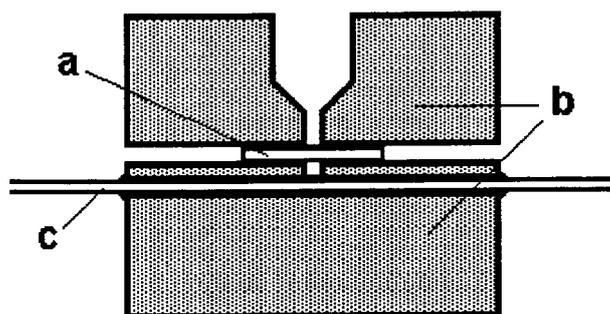


Figura 3. Injetor com septo de borracha: (a) septo de borracha de silicone; (b) blocos de acrílico; (c) tubo de polietileno. Adaptado de (23).

O injetor com septo de borracha foi substituído pela válvula rotatória²³, a qual possibilitava a intercalação de uma zona de amostra no fluxo do carregador. Este tipo de válvula era menos dependente da habilidade do operador e não provocava o pulso de pressão no momento da injeção. Seu modelo básico consistia de um rotor contendo um furo transversal, um estator e um desvio conforme mostra a Figura 4. Esta válvula possuía duas posições de operação, sendo uma de amostragem e outra de injeção. Na posição de amostragem a amostra circulava pelo canal do rotor enquanto o carregador circulava pelo desvio. Quando se fazia a comutação para a posição de injeção, a porção de amostra contida no canal do rotor era intercalada no fluxo carregador. Nesta posição, o carregador praticamente não circulava pelo desvio, pois este possuía uma resistência hidrodinâmica elevada, devido ao seu pequeno diâmetro interno em relação ao canal do rotor. O volume de amostra injetado era definido pelo diâmetro do canal do rotor e este podia ser trocado para se variar este volume. Um dos inconvenientes deste sistema, era justamente esta necessidade de se trocar o rotor para se variar o volume de amostra injetado.

Em 1978 BERGAMIN *et al.*²⁴ apresentaram um novo modelo de injetor que ficou conhecido como injetor proporcional ou injetor de barra deslizante (Figura 5). Ele era composto basicamente por três blocos de acrílico, sendo dois laterais fixos e um central móvel. O volume de amostra intercalado no percurso do carregador, era definido pelo diâmetro interno e pelo comprimento de um pedaço de tubo denominado alça de amostragem. Para se mudar o volume de amostra injetado, bastava trocar a alça de amostragem e esta operação podia ser realizada sem desligar o sistema. Além disto, este injetor permitia a colocação de várias unidades injetoras em paralelo e foi considerado muito versátil. Estas vantagens o tornaram muito popular e ainda hoje é muito utilizado em sistemas FIA.

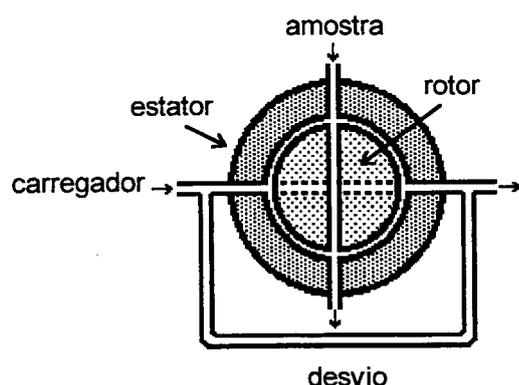


Figura 4. Válvula rotatória em posição de amostragem.

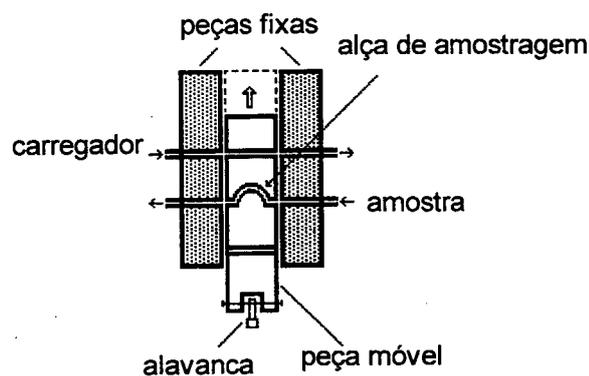


Figura 5. injetor proporcional de um canal em posição de amostragem.

Posteriormente, foram empregados outros dispositivos para a inserção da amostra no módulo de análise, sendo a válvula rotatória de 6 vias um dos mais comuns¹⁴. Versões comerciais destas válvulas são destinadas ao uso em cromatografia de fase gasosa e isto faz com que sejam atualmente muito utilizadas devido à facilidade de obtenção¹⁴.

Em 1991, FARIA e PASQUINI²⁵ propuseram o uso da válvula solenóide de 3 vias como dispositivo de injeção em sistemas FIA. Esta válvula permite selecionar duas direções distintas para o fluxo de solução, sendo uma com a válvula ligada e outra com a válvula desligada. Com este tipo de válvula, são necessárias três unidades para se reproduzir a função análoga de um injetor proporcional de um único canal²⁵. Contudo, este número cai para duas unidades, quando se define o volume injetado a partir de seu tempo de acionamento multiplicado pela vazão da sua respectiva linha de transporte. A base de tempo confere grande flexibilidade ao método, pois possibilita a variação do volume injetado sem

qualquer alteração na configuração física no sistema de fluxos. Em sistemas mais complexos, esta válvula permite maior flexibilidade nas montagens e a possibilidade de seu acionamento via microcomputador facilita os processos de automação.

Em 1994 foi apresentado no *XXXIV Congresso Brasileiro de Química* (Porto Alegre) um sistema de titulação em fluxo que usava uma válvula solenóide de 3 vias para injeção da amostra na corrente do titulante²⁶. Este trabalho serviu de base para o desenvolvimento do titulador automatizado aqui apresentado.

2.3 MICROCOMPUTADORES PESSOAIS

O lançamento dos microcomputadores pessoais (PCs) durante a década de 70, abriu um vasto campo para a área de automação de metodologias analíticas¹⁴. Antes disto, a maioria dos equipamentos automáticos utilizava eletrônica analógica ou processadores digitais dedicados a cada aparelho. Isto dificultava o trabalho de pesquisadores que não fossem especialistas na área de eletrônica ou informática, como é o caso dos químicos. Já os PCs apresentavam grande flexibilidade de uso, pois podiam ser programados pelo próprio pesquisador através de linguagens de alto nível como o BASIC, FORTRAN, etc.²⁷ Uma prova disto, foram os diversos trabalhos de automação em química analítica desenvolvidos usando-se PCs a partir da década de 70^{28,29}.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES

3.1.1 Equipamentos

- a) Potenciômetro digital PM 600 (IMBRACRIOS).
- b) Bomba peristáltica dotada de 4 canais (ISMATEC, MS-REGLO).
- c) Placa conversora A/D, D/A de 12 bits MQI12/8PCC (MICROQUÍMICA LTDA).
- d) Microcomputador IBM PC/XT, composto de: monitor CGA 20" monocromático, 2 drives 5,25" (360 Kbytes), HD 30 Mbytes, e teclado.
- d) Sistema de fluxos construído a partir dos materiais especificados no Anexo 1, seguindo o esquema geral da Figura 6.
- e) *Drive* de potência construído a partir dos componentes especificados no Anexo 1, de acordo com o circuito eletrônico mostrado na Figura 9.

3.1.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as amostras de vinagre foram compradas no comércio local. Usou-se água destilada ou desionizada para o preparo de todas as soluções, sendo que a solução padronizada de NaOH foi preparada com água recém desionizada.

- a) Soluções tampão Na_2HPO_4 /ác. cítrico em pH = 7 nas concentrações 0,10; 0,050; 0,010 e 0,005 mol dm^{-3} .

Preparou-se o tampão Na_2HPO_4 /ácido cítrico 0,10 mol dm^{-3} em pH = 7 de acordo com procedimento descrito por MORITA e ASSUMPÇÃO³⁰. Por diluição desta solução, preparou-se os tampões em pH = 7,0 nas concentrações de: 0,005; 0,010 e 0,050 mol dm^{-3} .

- b) Soluções tampão 0,10 mol dm^{-3} em pH = 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 10,0.

Para os valores de pH = 3,0; 5,0; 7,0 usou-se o tampão Na_2HPO_4 /ácido cítrico e para pH = 9,0 e 10,0 o tampão $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KCl}/\text{NaOH}$. As soluções foram preparadas segundo MORITA e ASSUMPÇÃO³⁰.

- c) Solução padrão de ftalato ácido de potássio 0,1 mol dm^{-3} .

Secou-se por duas horas a 120 °C, cerca de 25 g de ftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). A seguir pesou-se 20,0 ± 0,5 g do sal seco com precisão ao 0,1 do mg,

transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água desionizada³¹.

Esta solução foi usada na padronização das soluções de NaOH usadas como titulante ou titulado.

d) Solução padronizada de NaOH 0,1 mol dm⁻³ usada como titulante³².

Pesou-se cerca de 4,1 g de NaOH em pastilhas e dissolveu-se em 1000 mL de água recém desionizada. Padronizou-se com a solução padrão de ftalato ácido de potássio usando-se fenolftaleína como indicador.

e) Soluções de HCl, HNO₃, e CH₃COOH nas concentrações aproximadas de 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5 mol dm⁻³.

Preparou-se 250 mL de cada uma destas soluções a partir dos ácidos concentrados usando-se os procedimentos analíticos tradicionais.

As concentrações destas soluções foram determinadas pelo método tradicional de titulação usando a solução padronizada de NaOH como titulante e fenolftaleína como indicador. O material volumétrico utilizado em cada caso se encontra especificado na Tabela 1 mostrada a seguir.

Tabela 1. Material volumétrico utilizado no procedimento para determinação das concentrações dos ácidos (HCl, HNO₃ e CH₃COOH) através da titulação com solução padronizada de NaOH pelo método tradicional.

concentração* do ácido (mol dm ⁻³)	capacidade da pipeta volumétrica (mL)	capacidade da bureta (mL)
0,02	50,00	10,00
0,05	20,00	10,00
0,1	25,00	50,00
0,2	25,00	50,00
0,5	10,00	50,00

* valor aproximado

3.2 MONTAGEM

A Figura 6 apresenta o esquema geral do titulador mostrando o sistema de fluxos juntamente com sua parte eletrônica.

3.2.1 Sistema de fluxos

Este sistema forma a parte do titulador onde ocorrem as reações de neutralização e detecção potenciométrica via eletrodo indicador de vidro. Seu esquema básico se encontra representado na Figura 6, sendo composto basicamente por: V1, V2, V3, V4, V5 = válvulas solenóides de três vias; detector, formado por peça feita em acrílico com encaixe de Teflon[®] para o micro-eletrodo indicador de vidro (Figura 8); C1 e C3 = confluências de 3 vias feitas em acrílico; C2 = confluência de 4 vias feita em acrílico; reator, formado por 6 ou 7 tubos de polietileno com DI = 3 mm e 1,8 cm de comprimento, unidos entre si através de tubos de Tygon[®] com DI = 1,14 mm (Figura 7); diversos tubos de polietileno com DI = 0,8 mm.

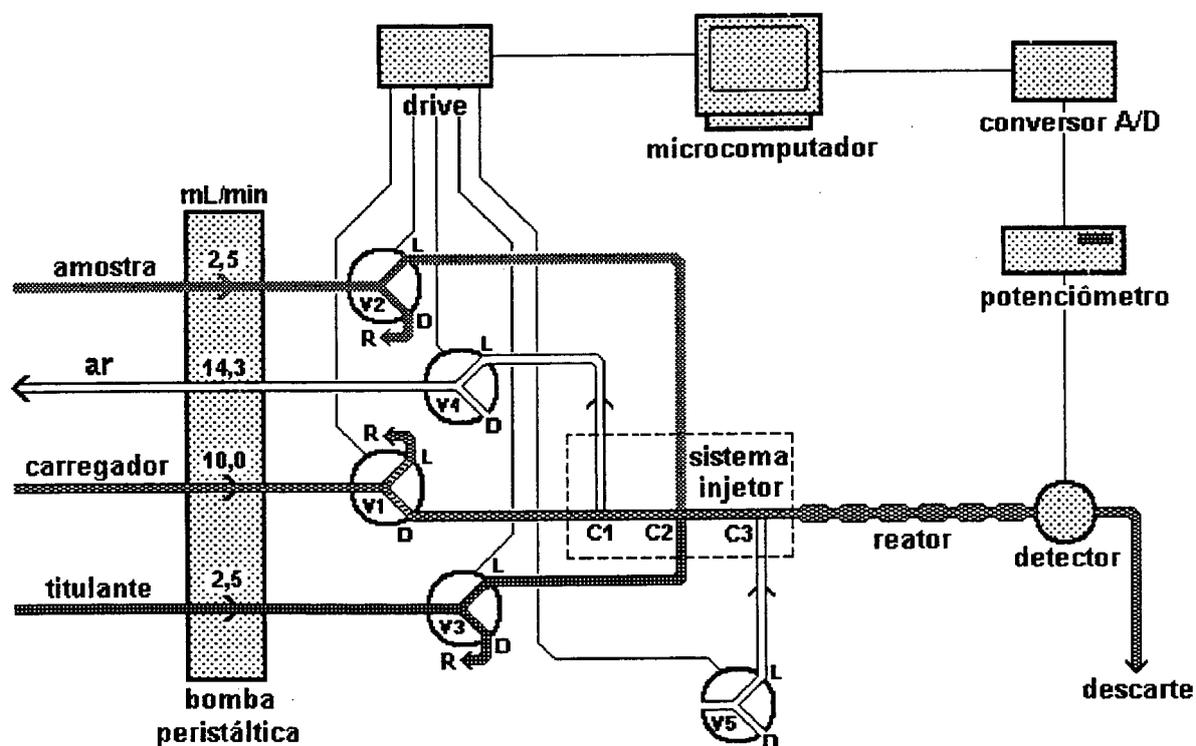


Figura 6. Esquema geral do titulador potenciométrico automatizado. Sendo: C1, C2 e C3 = confluências de acrílico; D = desligado; L = ligado; R = retorno de fluxo; V1, V2, V3, V4 e V5 = válvulas solenóides.

As válvulas foram fixadas com auxílio de peças de alumínio em uma base de madeira. A cela de detecção e o eletrodo foram instalados em um suporte de alumínio e este foi preso sobre a base de madeira. Os demais componentes, como tubos de polietileno, confluências e reator foram conectados entre si e as válvulas conforme o esquema geral da Figura 6. A válvula V1 foi utilizada para controlar o carregador, V2 a amostra, V3 o titulante e V4/V5 o sistema de bolhas.

3.2.2 Reator

Este reator foi construído usando-se 7 tubos de polietileno com $DI = 3,0$ mm e comprimento = 18 mm, 6 tubos de Tygon[®] com $DI = 1,42$ mm (amarelo/amarelo) e comprimento = 8 mm e 12 tubos de Tygon[®] com $DI = 2,79$ mm (púrpura/branco) e comprimento = 5 mm. Estes tubos foram conectados entre si conforme mostra a Figura 7. Internamente aos tubos de Tygon[®] de $DI = 1,42$ mm, foi inserido um tubo de PTFE com $DI = 8$ mm e comprimento igual ao tubo de Tygon[®] externo.

As duas extremidades do reator foram conectadas aos tubos de polietileno do sistema de fluxos com auxílio de dois tubos de Tygon[®] do tipo C e dois tubos de Tygon[®] do tipo B definidos na Figura 7.

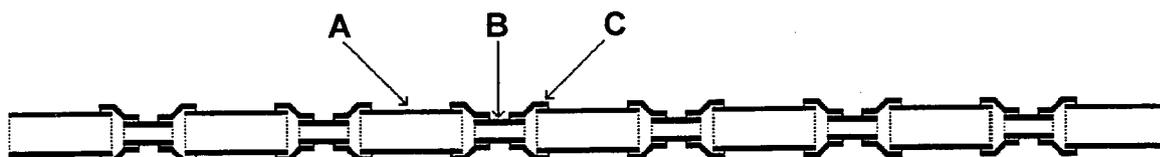


Figura 7. Partes do reator de fluxo turbulento: (A) tubo de polietileno com $DI = 3$ mm e comprimento = 18 mm; (B) tubo de Tygon[®] com $DI = 1,42$ mm e comprimento = 7 mm; (C) tubo de Tygon[®] com $DI = 2,79$ mm e comprimento = 5 mm.

3.2.3 Cela de detecção

Para a cela de detecção empregou-se uma montagem tipo *wall-jet*³³, usando-se um eletrodo combinado de vidro como detector. Esta cela foi constituída basicamente de uma peça de acrílico contendo um encaixe para o eletrodo, dois canais para passagem da solução e um pequeno tampão de PTFE para garantir sua vedação (Figura 8). A entrada de solução foi feita pelo canal inferior e a saída pelo canal superior, sendo de 45° o ângulo entre os canais e o eletrodo.

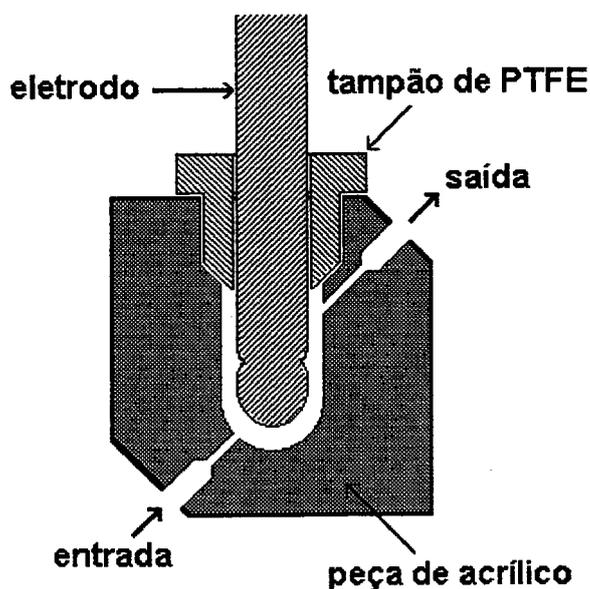


Figura 8. Corte longitudinal da cela de detecção com eletrodo instalado.

3.2.4 Parte eletrônica

Esta parte foi composta basicamente pelo microcomputador, conversor A/D, potenciômetro e *drive* de potência. Destes equipamentos, o *drive* de potência foi confeccionado a partir de componentes eletrônicos discretos e os demais foram adquiridos já prontos.

A aquisição de dados pelo programa de controle foi feita via eletrodo de vidro, potenciômetro e conversor A/D. O potenciômetro foi conectado ao canal 1 de entrada analógica da placa conversora, a qual foi instalada em um dos *slots* disponíveis do microcomputador. Para que o programa pudesse ter acesso aos dados utilizou-se a rotina definida no manual da placa conversora³⁴, a qual foi implementada em BASIC (Anexo 2).

3.2.5 Drive de potência

O acionamento das válvulas solenóides através do computador foi feito através dos bits de dados de sua porta paralela. Para isto usou-se os cinco bits menos significativos (equivalentes aos pinos de 2 a 6 de um conector DB 25). Estes bits apresentam nível lógico da família TTL, onde nível alto corresponde à uma tensão entre 2,4 - 5 volts e nível baixo entre 0 - 0,8 volts²⁷. O nível lógico alto não pode ser usado diretamente para acionar dispositivos que drenem correntes superiores a 20 mA. As válvulas solenóides utilizadas no sistema de fluxos, operam com uma tensão de 12 volts cc e drenam uma corrente de

aproximadamente 400 mA quando acionadas. Sendo assim, foi necessário a instalação de um dispositivo eletrônico destinado a transduzir o nível lógico alto para um sinal de 12 volts e capaz de drenar cerca de 400 mA sem sofrer uma queda significativa de tensão. Além disto, este dispositivo deveria ser capaz de ser acionado com correntes na ordem de 20 mA.

O *drive* montado teve por base o CI ULN2004A. Este integrado possui empacotamento DIL de 16 pinos e é composto basicamente por um arranjo linear de 7 transistores em configuração tipo *darlington*. Cada transistor pode ser acionado de forma independente, sendo cada um, capaz de drenar cerca de 500 mA. Os canais de acionamento deste integrado correspondem aos pinos de 1 a 7 e os canais de potência aos pinos de 9 a 16. O pino 8 é ligado ao terra e o pino 9 ligado em +12 volts³⁵.

Este *drive* contém também uma fonte estabilizada de +12 volts cc e uma série de componentes acessórios, tais como: LEDs, chaves comutadoras, resistores, etc.

A Figura 9 apresenta o circuito completo do *drive* de potência, onde as siglas correspondem aos componentes listados na parte de materiais utilizados (Anexo 1).

Os componentes eletrônicos foram instalados sobre uma placa de circuito impresso confeccionada para esta finalidade. A Figura 10 mostra o desenho desta placa em escala real, com os componentes colocados em suas respectivas posições. Este circuito impresso foi feito a partir de uma placa cobreada, corroída com *percloro de ferro* (nome comercial de solução 100 g/L de FeCl_3) conforme procedimento recomendado por BRAGA³⁶.

A soldagem dos componentes foi feita diretamente sobre a face cobreada da placa, com a finalidade didática de facilitar a interpretação direta do circuito a partir de sua montagem.

O circuito completo foi colocado em uma caixa de alumínio e fixado sobre a mesma base de madeira do sistema de fluxos.

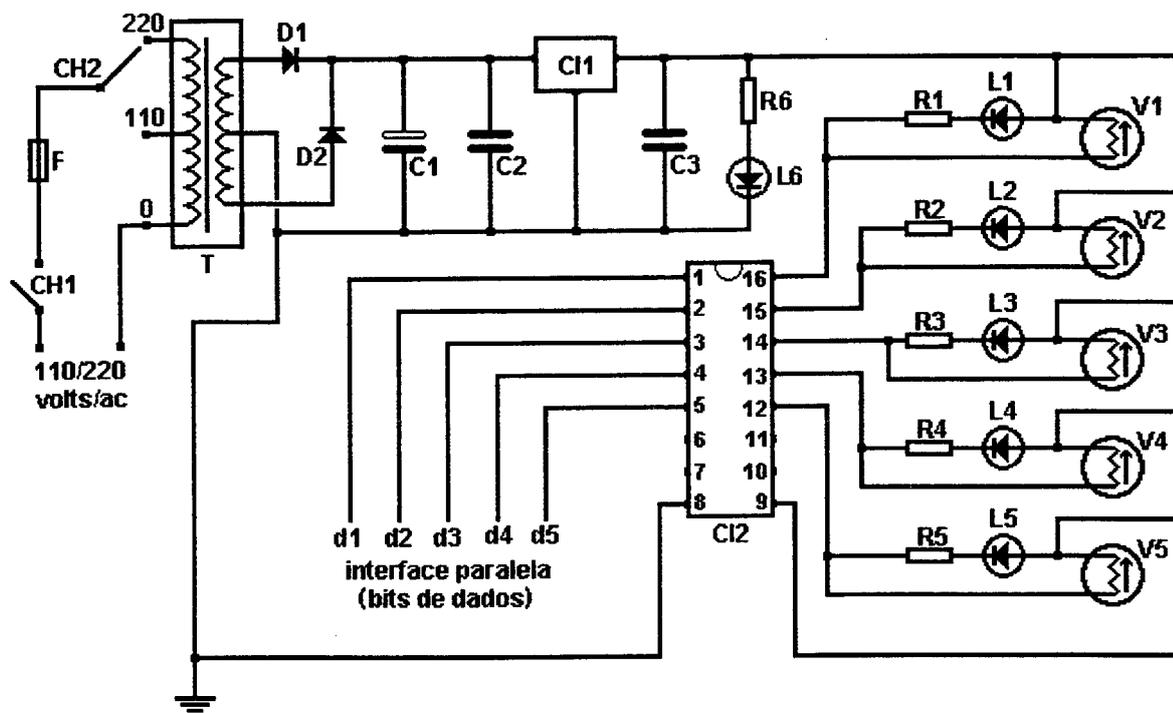


Figura 9. Circuito eletrônico completo do drive de potência do titulado. Sendo: C1 = capacitor eletrolítico 2200 $\mu\text{F}/40$ volts; C2 = capacitor poliéster 0,33 $\mu\text{F}/40$ volts; C3 = capacitor poliéster 0,1 $\mu\text{F}/40$ volts; CI1 = LM7812; CI2 = ULN2004A; D1 e D2 = diodos retificadores 1N4002; F = fusível 200 mA; L1, L2, L3, L4 e L5 = LED vermelho; L6 = LED amarelo; R1, R2, R3, R4, R5 e R6 = resistores 670 ohms - $\frac{1}{4}$ w; T = transformador com entrada para 110/220 volts e saída 12 volts/2A.

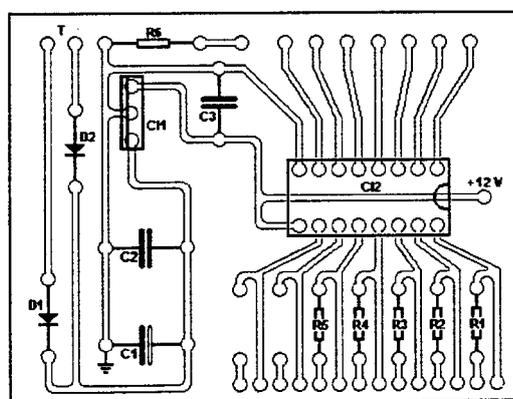


Figura 10. Circuito impresso do drive em tamanho real (escala 1:1). Sendo: C1 = capacitor eletrolítico 2200 $\mu\text{F}/40$ volts; C2 = capacitor poliéster 0,33 $\mu\text{F}/40$ volts; C3 = capacitor poliéster 0,1 $\mu\text{F}/40$ volts; CI1 = LM7812; CI2 = ULN2004A; D1 e D2 = diodos retificadores 1N4002; R1, R2, R3, R4, R5 e R6 = resistores 670 ohms - $\frac{1}{4}$ w.

3.3 OPERAÇÃO

3.3.1 Visão geral

A forma básica de operação deste titulador, consiste na injeção de várias zonas de reagentes segmentadas por bolhas de ar em um fluxo carregador, com subsequente detecção potenciométrica após cada injeção.

Durante seu funcionamento, ocorre uma interação dinâmica entre o programa de controle (*software*) e o sistema de fluxos. Sendo assim, para se compreender seu funcionamento, é necessário que se conheça o modo de operação de seu programa de controle.

O programa de controle foi escrito na linguagem Quick BASIC 4.5 (Microsoft) e encontra-se disposto no Anexo 2. Esta linguagem foi escolhida por ser uma das mais populares do mundo e além disto, é poderosa e de fácil aprendizado³⁷. Para resolver os problemas relacionados com sua sintaxe, utilizou-se o *HELP* do próprio programa e o *Guia do Usuário* de ALBRECHT *et al.*³⁷. Este programa foi denominado TITFLUX, para fazer menção às iniciais de *titulação* e *fluxo* respectivamente. A Figura 11 mostra seu fluxograma simplificado, com alguns sub-programas, dispositivos periféricos e o sistema de fluxos.

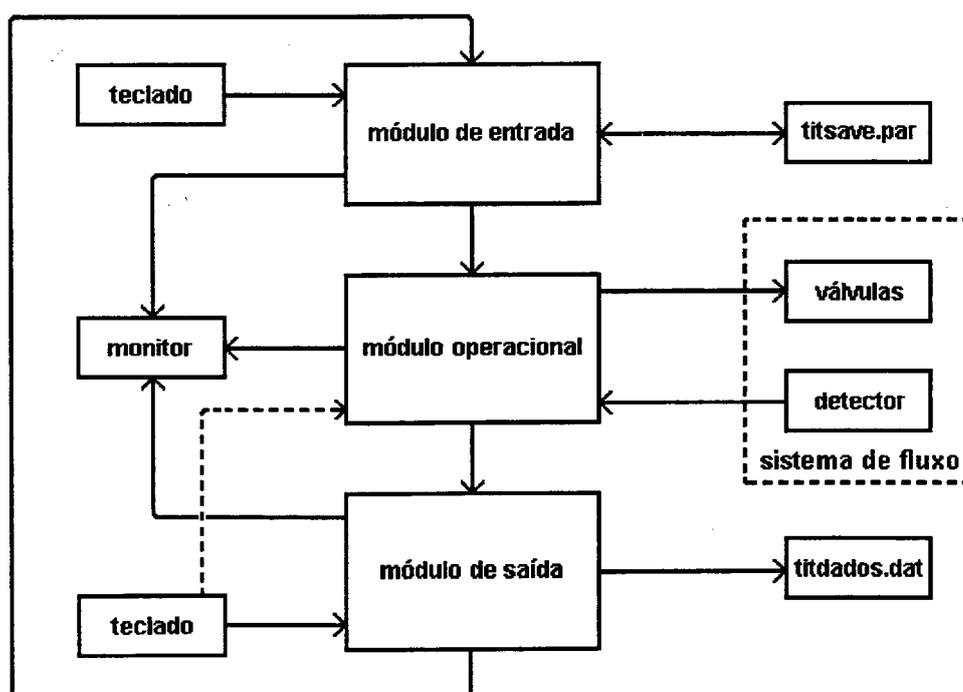


Figura 11. Fluxograma simplificado do programa de controle, TITFLUX.

Por razões didáticas, o programa foi dividido em três blocos principais, sendo eles: *módulo de entrada*, *módulo operacional* e *módulo de saída*. O módulo de entrada e de saída possuem comunicação interativa com o usuário através do teclado. O módulo operacional interage diretamente com o sistema de fluxos, mas pode ser acessado pela tecla *esc* do computador, a qual interrompe a titulação a qualquer momento.

Nas explicações que se seguem, todas as variáveis ou comandos escritos em itálico aparecem da mesma maneira no texto do programa de controle.

No módulo de entrada o operador define os parâmetros experimentais: tempo total de injeção de reagentes em mili-segundos (*ttot*), concentração molar do titulante (*ctit*) e número máximo de pontos ou zonas de reagentes injetadas (*np%*). O *ttot* consiste na soma dos tempos de abertura das válvulas de amostra e titulante (válvulas 2 e 3 respectivamente da Figura 6) e seu valor é mantido constante a partir do início de cada titulação.

As últimas alterações feitas nos valores dos parâmetros *ctit*, *ttot*, *np%* são automaticamente gravadas no arquivo *titsave.par* (Figura 11).

Além disto, o módulo de entrada apresenta as opções para calibração de vazões, automática ou manual. A calibração automática das vazões, é feita para se determinar com precisão, a razão entre a vazão da linha de amostra e a vazão da linha de titulante. Para isto, usa-se como titulado uma solução de concentração conhecida e com valor próximo da concentração do titulante (*calcamos*). O titulador determina o valor desta razão através de uma titulação e também salva o resultado no arquivo *titsave.par*. Este tipo de calibração deve ser feito sempre que se instala os tubos de Tygon[®] na bomba peristáltica. Isto porque, geralmente ocorrem pequenas variações nas vazões das linhas de amostra e titulante, dependendo do estado ou maneira de instalação destes tubos nos canais de bombeamento.

A calibração manual da vazão de uma determinada linha de fluxo, pode ser realizada pesando-se com precisão a massa de água liberada pelo acionamento da válvula V1, por um intervalo de tempo definido pelo operador. Neste caso, o operador deve digitar os valores das vazões das linhas da amostra e titulante determinados.

A titulação propriamente dita, inicia-se quando o módulo operacional do programa de controle é acionado, pois a partir deste ponto, todo o sistema passa a funcionar de forma automatizada. O operador pode acompanhar o curso da titulação através do diagrama, o qual, é traçado em tempo real na tela do computador.

Os volumes de amostra e titulante que formam cada zona de reagentes injetada, são determinados pelo algoritmo das aproximações sucessivas descrito a seguir.

3.3.2 Algoritmo das aproximações sucessivas

Este algoritmo possibilita a determinação de um valor numérico realizando-se uma pequena quantidade de ensaios. Este valor numérico é conhecido como valor procurado, e pode representar o nível de certas grandezas físicas, tais como, diferença de potencial, temperatura, porcentagem volumétrica de titulante, entre outras.

Para se chegar ao resultado são realizados uma série de ensaios envolvendo o valor procurado (p) e um valor gerado (g) pelo próprio algoritmo. Estes ensaios são comparações entre estes dois valores, e o resultado deve sempre indicar se o valor gerado é superior (S) ou inferior (I) ao valor procurado.

Cada valor gerado depende do resultado apresentado pelo ensaio anterior. O valor gerado para um ensaio de ordem i deve obedecer a equação:

$$g_i = g_{i-1} + \Delta n_i \quad [1]$$

Na equação (1), Δn_i representa uma fração do valor máximo permitido (N) para a grandeza e é obtido pela equação:

$$\Delta n_i = N/(2^i) \quad [2]$$

A Figura 12 apresenta um gráfico de Δn_i em função de i obtido pela equação 2 para os valores de i entre 1 e 7 e $N = 100$. Observa-se que o valor de Δn_i do primeiro ponto é de 50%, do segundo 25%, do terceiro 12,5% e assim sucessivamente.

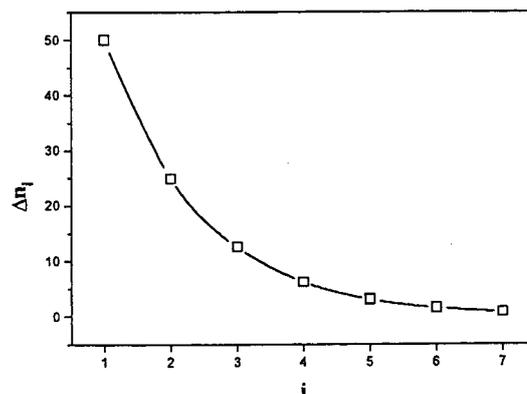


Figura 12. Δn_i vs. i , para i de 1 a 7 e $N=100$, gerado a partir da equação $\Delta n_i = N/(2^i)$.

O sinal de Δn_i na equação (1) assume um valor positivo ou negativo, dependendo do resultado apresentado pelo ensaio de ordem $i - 1$, de acordo com as seguintes condições:

(a) se $g_{i-1} > p \Rightarrow \text{resultado} = S \Rightarrow \Delta n_i$ negativo

(b) se $g_{i-1} < p \Rightarrow \text{resultado} = I \Rightarrow \Delta n_i$ positivo

Deve-se observar, que no primeiro ensaio ($i=1$) o valor de g_{i-1} é igual a zero, e que Δn_i será positivo e igual a 50% de N .

O resultado final da aproximação será um valor gerado bem próximo do valor procurado, sendo que, a diferença entre estes dois valores será menor quanto maior for o número de ensaios realizados. Em outros termos, aumentando-se o número de ensaios melhora-se a precisão do resultado.

No caso específico deste trabalho, o valor procurado representa o tempo de injeção do titulante no ponto de equivalência. Os resultados dos ensaios (S ou I) indicam o excesso (S) ou carência (I) de titulante em uma mistura contendo apenas amostra e titulante. Estes resultados são indicados pelo sinal do detector potenciométrico em relação à linha de base do fiagrama.

No programa de controle, a sub rotina *definetempo* é responsável pelos cálculos de Δn_i , g_i e g_{i-1} , sendo que, em BASIC estas variáveis aparecem como *deltemp%*, *ttit(npotmax%)* e *tant* respectivamente. O índice i é incrementado no início do *loop* principal e aparece como *npotmax%*. O valor máximo permitido N , equivale ao tempo total de injeção de amostra+titulante (*ttot*), definido pelo usuário no módulo de entrada.

O processo de aproximação é repetido até que *npotmax%* atinja o valor do número máximo de pontos (*np%*), também definido pelo usuário.

Deve-se observar, que o sinal de porcentagem (%) presente no final de algumas variáveis, serve para defini-las como *números inteiros* na linguagem de programação usada e não está obrigatoriamente relacionado com *valores percentuais*.

3.3.3 Fiagrama e Curva de titulação

A Figura 15-A apresenta um fiagrama para uma titulação hipotética onde a amostra é um ácido e o titulante uma base.

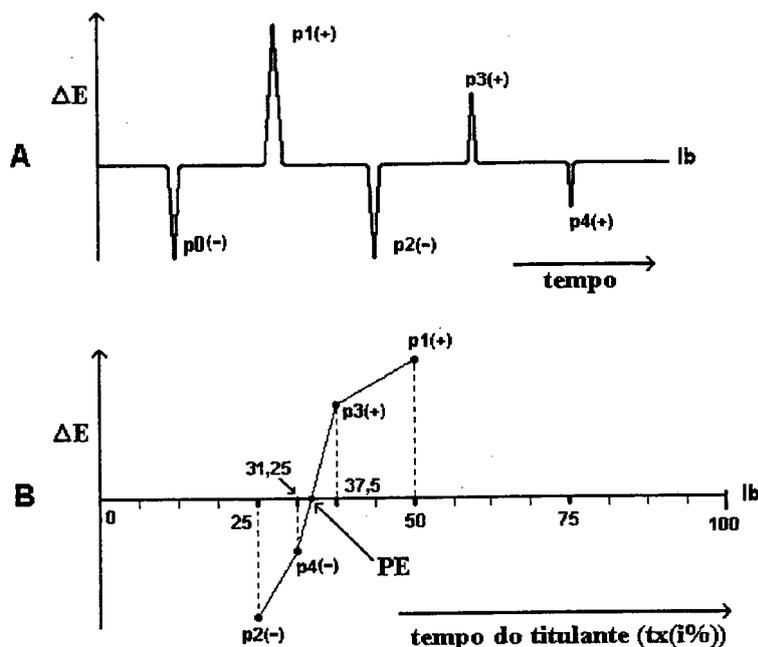


Figura 13. Fiagrama (A) e curva de titulação (B) de titulação hipotética onde amostra é ácido, titulante base, $np\% = 4$ e $ttot = 100$.

O fiagrama consiste no gráfico ΔE vs tempo contendo os sinais do detector relativos à cada zona de reagentes injetada na mesma ordem em que foram adquiridos, ou seja, da esquerda para a direita (Figura 13-A). Os picos indicando excesso de base aparecem acima da linha de base com sinal positivo e picos indicando excesso de ácido aparecem na situação inversa. Estes sinais dos picos não devem ser confundidos com os sinais de Δn_i , pois neste caso, o sinal está relacionado com o excesso ou carência de titulante, não importando se este seja um ácido ou uma base.

O primeiro pico que aparece no fiagrama, é resultante da injeção de uma zona de reagentes contendo apenas amostra. Isto serve para limpar o canal entre V2 e C2 e informar ao programa se a espécie titulada é um ácido ou uma base. Este pico define um ponto p_0 , o qual não é utilizado na curva de titulação.

O programa trabalha com dois tipos de curvas de titulação, sendo uma em base de tempo e outra em base volumétrica. A primeira é utilizada internamente para processamento de dados e determinação do tempo de titulante no ponto de equivalência. A segunda é a curva de titulação propriamente dita, apresentada como resultado juntamente com a concentração da amostra.

A Figura 13-B apresenta a curva de titulação em base de tempo relativa ao fiograma da Figura 13-A onde $np\% = 4$ e $ttot$ igual a 100. O processamento necessário para esta curva inclui a colocação dos pontos em ordem crescente em relação ao tempo de titulante. Isto porque, inicialmente estes pontos com ordenada igual ao potencial de pico $potmax(npotmax\%)$ e abscissa igual à $ttit(npotmax\%)$, se encontram ordenados na seqüência original em que foram injetados. Esta tarefa é realizada pela sub rotina *ordenador*, a qual transporta os valores das variáveis $potmax(npotmax\%)$ e $ttit(npotmax\%)$ para as variáveis $py(i\%)$ e $tx(i\%)$, respectivamente.

A ordenada de cada ponto ($py(i\%)$ ou ΔE) é a diferença de potencial entre o máximo ou mínimo do sinal e o potencial da linha de base. A abscissa de cada ponto representa seu respectivo tempo de injeção do titulante (Figura 13-B).

A curva de titulação em base volumétrica consiste no gráfico ΔE vs. % volumétrica de titulante ($vrelat2$). O valor de $vrelat2$ é calculado a partir do volume de titulante ($vtit$) e volume total injetado ($vtot$) de acordo com a equação:

$$vrelat2 = (vtit / vtot) * 100 \quad [3]$$

O valor de $vtit$ é determinado pelo produto entre $tx(i\%)$ e a vazão da linha do titulante $vaztit$, ou seja:

$$vtit = vaztit * tx(i\%) \quad [4]$$

Já o valor de $vtot$ é determinado pela soma de $vtit$ com o volume de amostra injetado *vamos*.

$$vtot = vamos + vtit \quad [5]$$

O valor de *vamos* é obtido pela equação:

$$vamos = vazamos * [ttot - tx(i\%)] \quad [6]$$

Os valores de *vazamos* e *vaztit* são determinados quando se realiza a calibração automática ou manual das vazões no módulo de entrada.

Se as vazões das linhas de transporte de amostra e titulante fossem iguais (*vazamos* = *vaztit*), o valor de *vtot* seria constante, pois pela soma das equações 4 e 6 teríamos:

$$\begin{aligned} vtit &= vaztit * tx(i\%) \\ vamos &= vazamos * [ttot - tx(i\%)] \\ vtot &= \cancel{vaztit * tx(i\%)} + vazamos * ttot - \cancel{vazamos * tx(i\%)} \quad [7] \\ \therefore vtot &= vazamos * ttot \end{aligned}$$

Contudo, as diferenças existentes entre as vazões das linhas da amostra e titulante impedem que a simplificação da equação 7 seja feita. Um novo arranjo desta equação seria:

$$vtot = vazamos * ttot + [tx(i\%) * (vaztit - vazamos)] \quad [8]$$

O valor do primeiro termo da equação 8 é constante, contudo o segundo termo depende do valor de *tx(i%)* que é diferente para cada injeção. Logo *vtot* também varia com o número da injeção. Esta diferença é pequena e insuficiente para afetar os parâmetros de dispersão no sistema físico, contudo é grande o suficiente para afetar os resultados caso não fosse levada em consideração durante os cálculos.

3.3.4 Determinação do ponto de equivalência

Após a colocação dos pontos no gráfico *py(i%) vs tx(i%)*, a sub rotina *definePE* determina qual é a tempo de titulante mais próximo daquele definido no ponto de equivalência. Para isto, o último ponto determinado (p4) e o ponto situado do lado oposto da linha de base com menor valor absoluto (p3) são unidos através de uma reta. O valor da abscissa, do ponto de intersecção, entre esta reta e a linha de base, define o tempo do titulante no ponto de equivalência. Os volumes de amostra, titulante e total no ponto de equivalência, *vtit*, *vamos* e *vtot* são obtidos pelas equações 4, 6 e 5, respectivamente.

A concentração da amostra (*camos*) é obtida a partir do valor da razão volumétrica entre titulante e amostra definida no ponto de equivalência e o valor da concentração do titulante (*ctit*) usando-se a equação:

$$camos = ctit * (vtit / vamos) \quad [9]$$

Feito isto, o módulo de saída é acionado, apresentando na tela do computador a concentração molar da amostra juntamente com a curva de titulação. O operador deve decidir sobre a necessidade de salvar o fiagrama da titulação. Em caso afirmativo, o fiagrama, curva de titulação e resultado são salvos em arquivo de dados cujo nome deve ser fornecido pelo operador. Em caso de negativa, apenas a curva de titulação e resultado são salvos no arquivo de dados.

Finalmente, o operador deve decidir se continua ou termina as titulações. Em caso afirmativo, o módulo de entrada é novamente acionado, reiniciando todo o processo e em caso de negativa, o programa é finalizado.

A injeção de cada zona de reagentes segmentada por bolhas de ar, é feita através de uma seqüência de passos realizada pelo *sistema injetor*

3.3.5 Sistema injetor

A finalidade deste sistema, é intercalar no percurso do carregador, uma zona de reagentes composta por amostra+titulante segmentada por duas bolhas de ar. A Figura 6 mostra a localização deste dispositivo no sistema de fluxos e a Figura 14 sua ampliação e modo de funcionamento.

A seqüência de passos descrita a seguir, explica como o monossegmento de reagentes é formado por intermédio do acionamento das 5 válvulas de três vias.

Primeiramente o fluxo do carregador é interrompido através do acionamento da válvula V1 (Figura14-A).

A seguir, as válvulas V4 e V5 são acionadas juntas durante cerca de dois segundos. Isto provoca a retirada da porção de carregador contida entre as confluências C1 e C3, deixando esta região cheia de ar (Figura 14-B).

O passo seguinte consiste na injeção consecutiva de amostra e titulante através do acionamento das válvulas V2 e V3. O tempo de acionamento de cada uma destas válvulas é determinado pelo algoritmo das aproximações. Com o acionamento destas válvulas, o volume de ar contido entre as confluências C2 e C3 é empurrado em direção ao detector e passa a formar a bolha dianteira do monossegmento de reagentes (Figura14-C). Deve-se observar, que o volume desta bolha, é definido pelo comprimento e diâmetro interno do

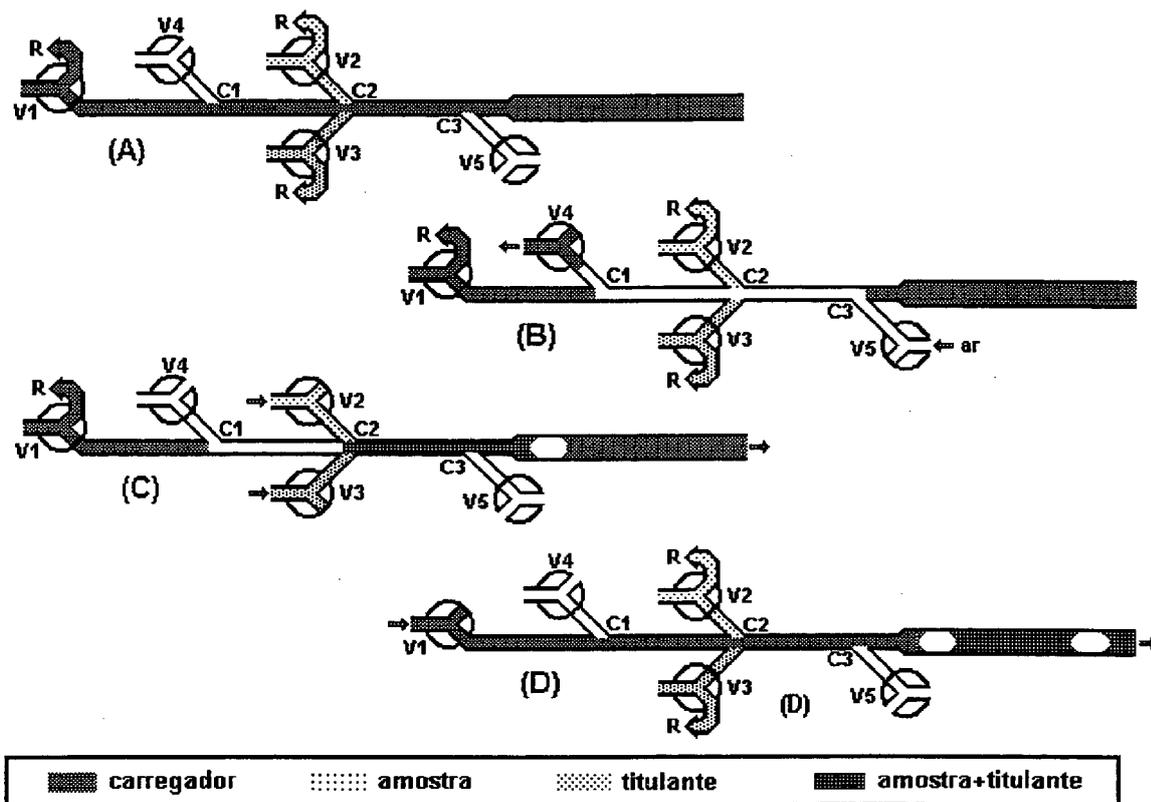


Figura 14. Seqüência de passos para formação do monossegmento de reagentes: (A) parada do carregador; (B) injeção de ar; (C) adição dos reagentes; (D) acionamento do carregador.

tubo de polietileno que liga C2 a C3 e sendo assim, este volume pode ser facilmente variado pela troca deste tubo.

Finalmente, a válvula V1 é desligada, fazendo com que o carregador volte a circular (Figura14-D). O volume de ar contido entre C1 e C2 passa a formar a bolha posterior do monossegmento de reagentes, o qual é empurrado em direção ao detector. De maneira análoga à bolha dianteira, o volume da bolha posterior, pode ser ajustado pela escolha do diâmetro interno e comprimento do tubo que liga C1 a C2.

3.3.6 Método de injeção dos reagentes

Para facilitar a compreensão do método de injeção, as vazões das linhas de transporte de amostra e titulante serão consideradas iguais. Isto na prática não é real, contudo para a explicação que se segue, a pequena diferença entre as vazões destas duas linhas não invalida as conclusões. O termo *tempo de injeção* será então substituído por

volume injetado, pois este último é diretamente proporcional ao tempo de abertura da válvula multiplicado pela respectiva vazão da linha de transporte.

O método de injeção utilizado foi definido como, *injeção simultânea com intercalação central do menor volume injetado*. Neste método, o programa determina um centro comum para as duas frações de reagentes e a injeção simultânea ocorre sobre toda a extensão do segmento do reagente presente em menor quantidade. As bordas do segmento são compostas pelo reagente em excesso puro. A Figura 15 ilustra este método para o caso da segunda injeção, onde um dos reagentes (amostra) representa 25% e o outro (titulante), 75% do volume total do monossegmento.

Outras formas de injeção foram propostas e testadas conforme será visto no próximo capítulo.

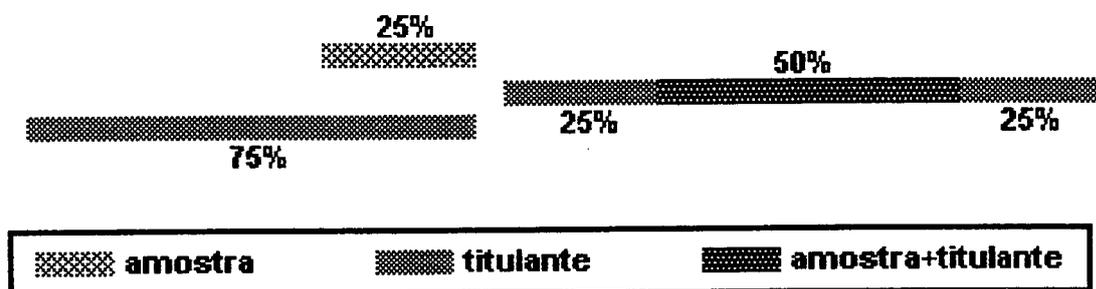


Figura 15. Método de injeção empregado ilustrado para a segunda zona de reagentes, formada por um monossegmento contendo 25% e 75% da porcentagem volumétrica de amostra e titulante respectivamente.

3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

3.4.1 SOLUÇÃO CARREGADORA

3.4.1.1 Composição

A finalidade desta solução é transportar a zona de reagentes desde o ponto de injeção até o detector. Para atuar como solução carregadora testou-se três tipos de soluções: água destilada, solução de KCl e solução tampão Na_2HPO_4 /ácido cítrico com pH = 7. As condições experimentais dos testes estão especificadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas para testar soluções carregadoras.

tipo de carregador	conc. (mol dm ⁻³)	vazão (mL min ⁻¹)	solução injetada
(A) água destilada	0,0	3,6	2 µL NaOH 0,001 mol dm ⁻³
(B) KCl	0,05	3,6	6 µL NaOH 0,001 mol dm ⁻³
(C) Na ₂ HPO ₄ /ác. cítrico	0,05	3,6	200 µL NaOH 0,001 mol dm ⁻³

3.4.1.2 Concentração

Para este teste utilizou-se soluções tampão Na₂HPO₄/ác. cítrico em pH = 7,0 nas concentrações de: 0,005; 0,010 e 0,050 mol dm⁻³. O estudo foi feito injetando-se 200 µL de NaOH 0,01 mol dm⁻³ com vazão do carregador de 3,6 mL min⁻¹.

3.4.1.3 pH

Para este estudo, realizou-se titulações em triplicata de uma mesma solução de HCl, usando como carregador soluções tampão Na₂HPO₄/ác. cítrico 0,10 mol dm⁻³ com valores de pH = 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 10,0. Como titulante usou-se uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol dm⁻³.

Como será visto na parte de resultados, houve a necessidade de se utilizar uma solução tampão como carregador. Isto foi feito para que o sinal do detector, retornasse logo ao seu valor definido na linha de base após a passagem da zona de reagentes. Verificou-se também, que a concentração ideal deste tampão, situou-se na faixa entre 0,05 e 0,1 mol dm⁻³ para os casos estudados. Avaliou-se também, como os valores de pH do carregador diferentes de 7,0 afetariam os resultados.

3.4.2 Tempo total de injeção de reagentes (*ttot*)

Para se minimizar o desvio padrão relativo dos resultados, observou-se experimentalmente, que o valor de *ttot* deveria ser diferente para as diversas razões [amostra]/[titulante]. Sendo assim, realizou-se titulações com valores de *ttot* iguais a 2750, 3000, 3250, 3500, 3750 e 4000 ms para cada razão [amostra]/[titulante] estudada. O cálculo do SD% foi feito a partir de 8 replicatas de uma mesma titulação.

3.4.3 Vazões das linhas de fluxo

Os principais parâmetros levados em consideração na escolha das vazões das linhas de transporte do carregador, amostra, titulante e ar foram: a velocidade analítica e a repetibilidade das determinações. Desta forma, para o carregador usou-se $10,0 \text{ mL min}^{-1}$, para o titulante e amostra $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e para o ar $14,3 \text{ mL min}^{-1}$.

3.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TITULADOR

Para se avaliar o desempenho geral do titulador, foram considerados fatores de ordem qualitativa e quantitativa em relação ao titulado. Para isto utilizou-se soluções de três ácidos, HCl, HNO₃ e CH₃COOH, e também mostras de vinagres das marcas *HEINIG*, *CICA* e *ROSSONI*. As concentrações dos ácidos foram escolhidas de maneira que a relação *concentração ácido/concentração titulante* apresentassem valores próximos de 1/5, 1/2, 1, 2, e 5. As amostras de vinagre foram diluídas na razão 1/10 com água destilada antes de serem analisadas.

Em todos os casos, a concentração do titulante (NaOH padronizado) foi de aproximadamente $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Como critério de comparação, realizou-se a titulação destas soluções ácidas pelo método tradicional e pelo titulador automatizado, usando-se a mesma solução padronizada como titulante. Todas as titulações foram feitas em triplicatas.

As buretas e pipetas volumétricas utilizadas para o procedimento das titulações das soluções ácidas pelo método tradicional estão dispostas na Tabela 1. Para a titulação das amostras de vinagre utilizou-se a bureta de 50,00 mL e alíquotas de 25,00 mL.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SOLUÇÃO CARREGADORA

4.1.1 composição

As Figuras 16 e 17 apresentam os sinais potenciométricos obtidos usando-se os carregadores do tipo A e B respectivamente sob as condições especificadas na Tabela 2.

A longa *cauda* presente nestes dois sinais, demonstra que ocorreu uma grande demora para extinção do sinal transiente produzido pela passagem dos reagentes pelo detector. Além disto, observa-se que a linha de base destes gráficos apresenta-se muito instável.

Com a finalidade de contornar estes problemas, foi proposto o uso de uma solução tampão como solução carregadora. Isto foi feito com base na suposição, de que os problemas relativos ao efeito de memória e a instabilidade da linha de base, seriam provocados pela presença de um filme do reagente aderido à superfície do eletrodo. Assim sendo, o tampão teria por finalidade *neutralizar* rapidamente este reagente, fazendo o sinal do detector retornar logo para o sinal da linha de base.

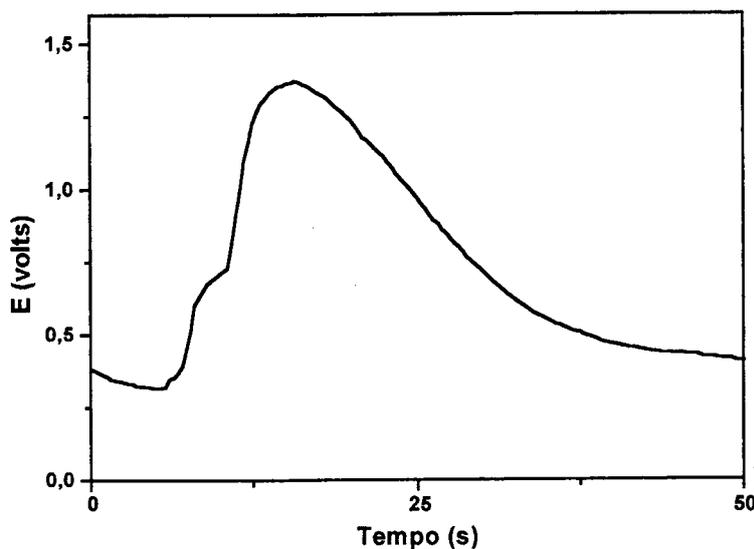


Figura 16. Sinal produzido pela injeção de $2 \mu\text{L NaOH } 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução carregadora na vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ e composta por água destilada.

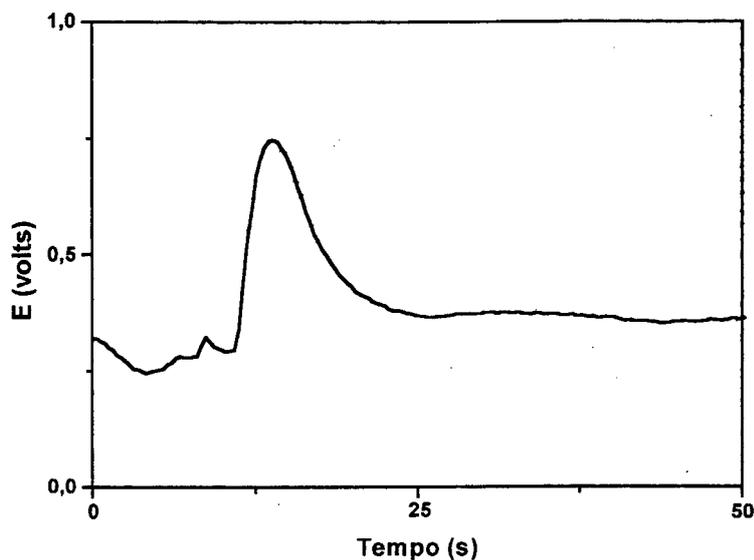


Figura 17. Sinal produzido pela injeção de 6 μL de NaOH $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução carregadora na vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ e composta por solução de KCl $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

A Figura 18 apresenta o resultado obtido pelo uso de solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{ácido cítrico}$ $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ com $\text{pH} = 7$ nas condições experimentais especificadas na Tabela 2.

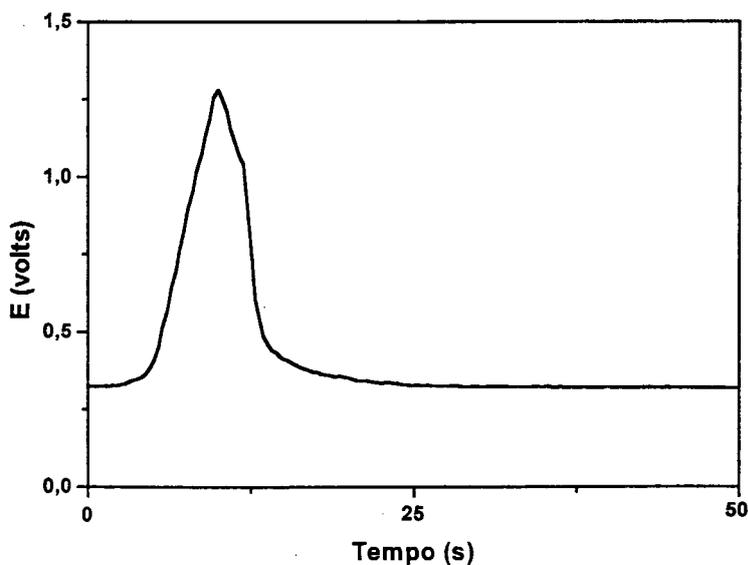


Figura 18. Sinal produzido pela injeção de 200 μL de NaOH $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução carregadora na vazão de $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ e composta por solução tampão $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{ácido cítrico}$ com $\text{pH} = 7$.

O resultado obtido pelo uso do tampão como solução carregadora apresentou uma vantagem e uma desvantagem. Por um lado o sinal retornou rapidamente para o sinal da linha de base e por outro o pico teve sua altura reduzida.

Tendo em vista este resultado, foi feito um estudo para se determinar qual seria a melhor concentração para a solução tampão carregadora, ou seja, uma concentração capaz de evitar o efeito de memória e não reduzir muito a altura do pico.

4.1.2 concentração

Os resultados deste estudo estão dispostos na Tabela 3, a qual apresenta a altura máxima dos picos (H_m) e o tempo de retorno à linha de base (T_r) em função da concentração do tampão carregador (C_{tp}).

A altura máxima dos picos foi definida como:

$$H_m = E_m - E_{lb}$$

Onde: E_m = potencial máximo do pico e

E_{lb} = potencial da linha de base do diagrama.

O tempo de retorno à linha de base (T_r), foi definido como sendo o tempo decorrido entre o ponto máximo do pico e o ponto onde sua altura atingiu o valor de 5% de sua altura máxima.

Tabela 3. Altura máxima do pico, H_m e tempo para retorno à linha de base, T_r em função da concentração do tampão carregador, C_{tp}

C_{tp} (mol dm ⁻³)	H_m (volts)	T_r (segundos)
0,005 ± 0,001	1,81 ± 0,01	53,0 ± 0,5
0,010 ± 0,001	1,70 ± 0,01	27,0 ± 0,5
0,050 ± 0,001	1,20 ± 0,01	6,5 ± 0,5
0,100 ± 0,001	0,58 ± 0,01	4,0 ± 0,5

A Figura 19 apresenta a sobreposição dos picos a partir dos quais foram obtidos os dados da Tabela 3.

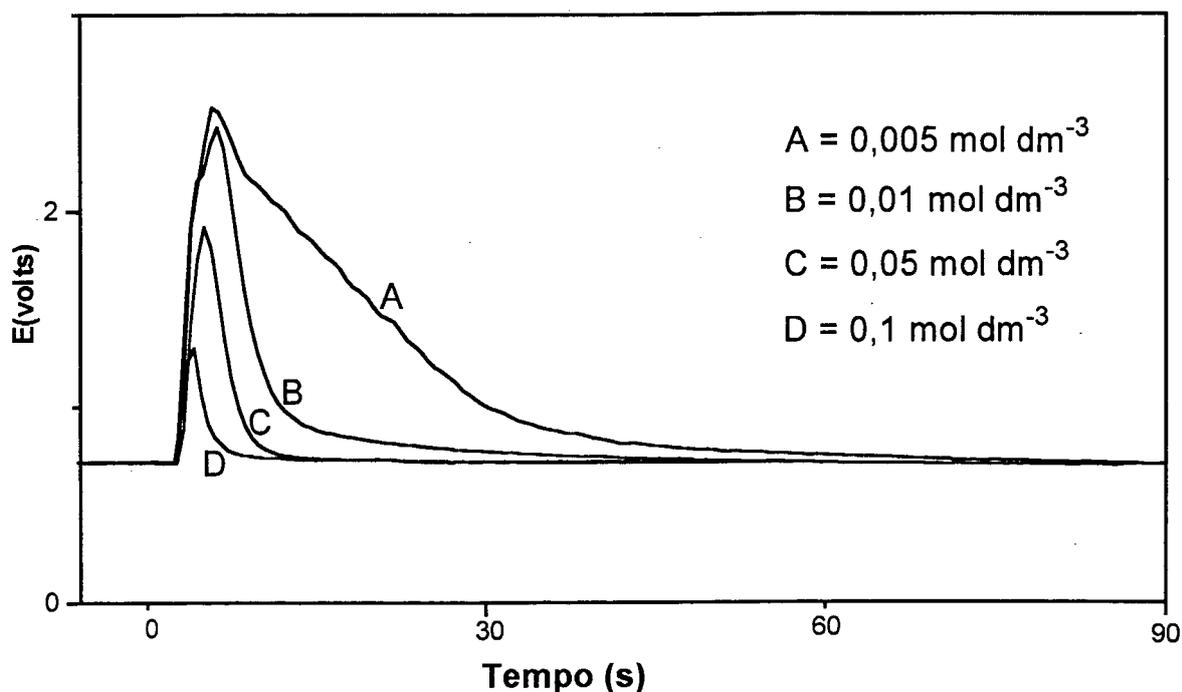


Figura 19. Sobreposição dos picos obtidos pela injeção de 200 μL de NaOH 0,01 mol dm^{-3} em carregador sob vazão de 3,6 mL/min , composto de solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{ácido cítrico}$ ($\text{pH}=7$) nas concentrações de: (A) 0,005; (B) 0,01; (C) 0,05; (D) 0,1 mol dm^{-3} .

Analisando-se a Tabela 3 e a Figura 19, observa-se que a faixa de concentração do tampão situada entre 0,01 e 0,05 mol dm^{-3} parece ser a mais adequada para a finalidade de minimizar T_r e maximizar H_m . Posteriormente a este estudo, observou-se que esta faixa produzia resultados menos repetitivos do que a faixa de 0,05 a 0,1 mol dm^{-3} , a qual foi utilizada nos testes posteriores.

4.1.3 pH

Os resultados da concentração molar de HCl, desvio padrão relativo, e desvio dos valores obtidos em relação ao valor obtido em $\text{pH} = 7$ em função do pH do carregador estão dispostos na Tabela 4.

Observa-se pela Tabela 4, que a diminuição do pH do carregador em relação ao $\text{pH} = 7,0$ produz resultados com desvios positivos e o aumento, desvios negativos. Estes resultados podem ser entendidos analisando-se as curvas de titulação.

Tabela 4. Concentrações de HCl obtidas usando-se solução tampão carregadora 0,1 mol dm^{-3} nos valores de pH indicados com respectivos valores do desvio percentual do resultado em relação ao valor obtido com pH = 7,0.

pH carregador*	[HCl]	SD%	Desvio %
3,0	0,108 ± 0,001	1,4	+8,5
5,0	0,101 ± 0,001	1,1	+2,5
7,0	0,0992 ± 0,0008	0,8	--
9,0	0,096 4 ± 0,0006	0,6	-4,1
10,0	0,0945 ± 0,0009	0,9	-5,3

* tampão Na_2HPO_4 /ácido cítrico para pH = 3,0; 5,0 e 7,0.

* tampão H_3BO_3 /KCl/NaOH para pH = 9,0 e 10,0.

A Figura 20 apresenta a sobreposição das curvas de titulação onde o pH do carregador foi igual a 3,0; 7,0 e 10,0.

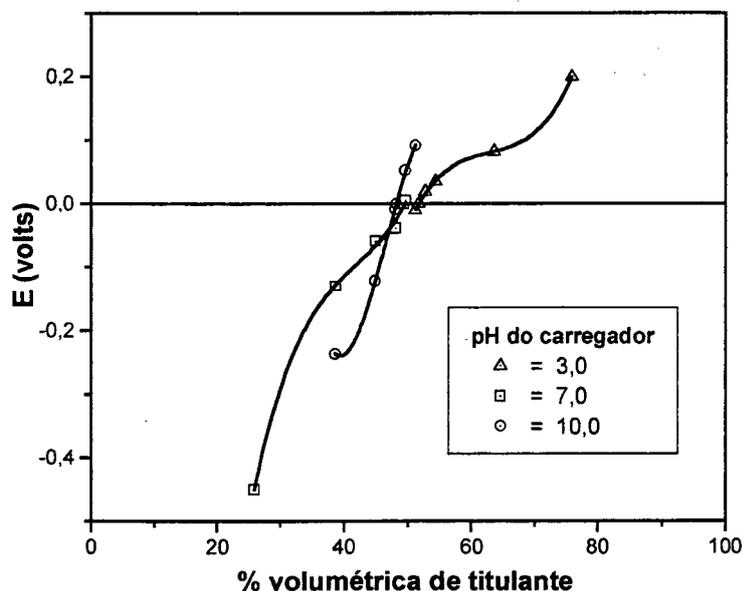


Figura 20. Curvas de titulação de HCl com NaOH usando como carregador soluções tampão de pH = 3,0; 7,0 e 10,0.

A linha base do diagrama ou curva de titulação apresenta um potencial definido pelo pH da solução carregadora e o método das aproximações sucessivas coloca os pontos da curva de titulação cada vez mais próximos deste potencial.

Quando o pH do carregador está na região ácida, haverá um consumo adicional do titulante e o resultado disto, será o deslocamento de toda a curva de titulação para a direita, fazendo com que a porcentagem volumétrica de titulante definida no ponto de equivalência, seja maior em relação àquela determinada com pH do carregador igual a 7,0. Em outros termos, para uma mesma titulação, haverá um maior consumo de titulante para pH do carregador igual a 3,0 do que para pH = 7,0. Sendo assim, a concentração da amostra calculada será maior para o primeiro caso. Este fato foi confirmado experimentalmente conforme mostra a Tabela 3.

Para o caso de pH do carregador maior do que 7,0 o problema se inverte, ou seja, a curva de titulação fica deslocada para a esquerda, produzindo resultados com valores menores do que os esperados.

Além disto, quando o pH é menor do que 7,0 observa-se um aumento no desvio padrão relativo das medidas, como pode ser visto na Tabela 4.

4.2 MÉTODO DE INJEÇÃO DOS REAGENTES

A melhor maneira de injeção dos reagentes deveria produzir uma mistura perfeita entre eles. Como na prática isto não é possível, procurou-se uma forma de injeção que produzisse a mistura mais eficaz entre as duas soluções. A Figura 21 ilustra três dos métodos propostos.

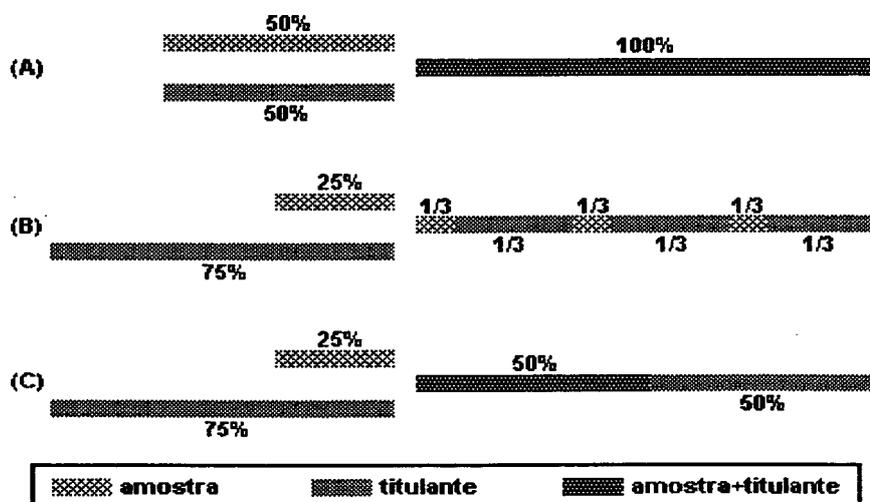


Figura 21. Métodos de injeção propostos: (A) Injeção simultânea da primeira zona de reagentes; (B) injeção alternada de frações dos volumes dos reagentes, (C) injeção simultânea com borda coincidente.

A proposta inicial foi a injeção simultânea dos reagentes. A Figura 21-A ilustra este método para a injeção da primeira zona de reagentes, a qual é composta por cerca de 50% de amostra e 50% de titulante.

Este método parece ser o mais eficiente, contudo as demais injeções possuem volumes de reagentes diferentes, e nestes casos, existem várias maneiras possíveis de se fazer a injeção. Para analisar estes casos, foi usado como exemplo a segunda injeção, a qual é composta de 75% de um dos reagentes e 25% do outro.

A proposta de dividir cada fração do reagente em várias partes e injeta-las alternadamente, conforme mostra a Figura 21-B, não se mostrou satisfatória.

Isto exigia o acionamento das válvulas por períodos de tempo muito pequenos e o acionamento destas válvulas por períodos de tempo menores do que 100 ms libera volumes de solução de maneira pouco reprodutível. Isto pode ser observado na Tabela 5, que representa o valor da massa de água liberada em função do tempo de acionamento, juntamente com seu desvio padrão relativo.

Tabela 5. Massa de água liberada em função do tempo de acionamento.

massa de água* (g) T = 24°C	Tempo (ms)	SD%
0,1447 ± 0,0009	2000	0,6
0,4844 ± 0,0004	800	0,9
0,0204 ± 0,0003	400	1,3
0,0083 ± 0,0004	200	5,0
0,0044 ± 0,0004	100	9,2

* Média aritmética de cinco medidas.

Outra alternativa proposta, foi a injeção simultânea com borda coincidente, conforme mostra a Figura 21-C. Neste processo, a injeção simultânea ocorria em uma das bordas da zona de reagentes, e sendo assim, a parte oposta era formada pelo reagente em excesso puro. Este método não produziu uma mistura perfeita dos reagentes na extremidade oposta à borda coincidente. Este fato pode ser observado através da forma apresentada pelos sinais quando se injetava os reagentes desta maneira. Na Figura 22 estão representadas as formas dos sinais resultantes de injeções onde a zona de reagentes continha maior volume de ácido (a) ou base (b). Neste experimento, a concentração do reagente

minoritário era um pouco maior do que o reagente em excesso, com a finalidade de se observar a inversão do sentido do sinal quando a mistura não fosse satisfatória.

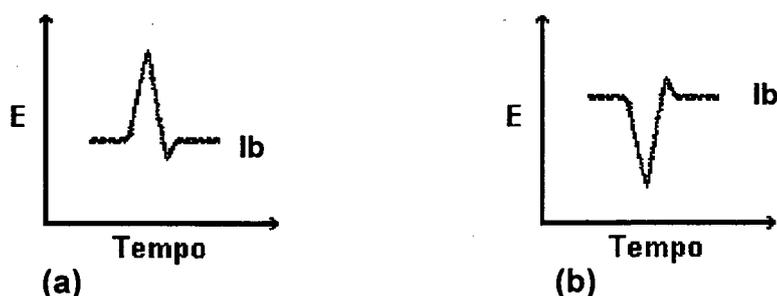


Figura 22. Formas dos sinais quando se emprega o método de injeção com borda coincidente com maior volume de ácido (a) e maior volume de base (b). lb = linha de base.

A alternativa mais satisfatória foi o método da injeção simultânea com intercalação central do menor volume injetado conforme já foi explicado anteriormente.

4.3 REATOR DE FLUXO TURBULENTO

Os tipos de bobina de reação mais tradicionais utilizadas em FIA são formadas por tubos de polietileno ou Teflon[®] com DI \approx 0,8 mm, enrolados no formato helicoidal. São também utilizados alguns modelos onde a bobina é preenchida com pérolas de vidro.

Contudo, nenhum modelo conhecido de bobina de reação pode ser adaptado ao sistema de fluxos do presente trabalho. As bobinas com DI entre 0,8 mm e 4 mm não produziram a homogeneização dos reagentes de maneira adequada. As tentativas de aumento do tempo de residência através do aumento de seus comprimentos ou redução da vazão do carregador produziram como resultado uma diminuição do sinal analítico e conseqüente perda de sensibilidade.

As bobinas empacotadas apresentaram resultados insatisfatórios, pois as bolhas que cercavam o monossegmento ficavam presas, provocando a dispersão dos reagentes no carregador.

O sistema monossegmentado foi escolhido por produzir fluxo turbulento e também por minimizar a dispersão longitudinal dos reagentes²². Contudo, a necessidade de se produzir uma mistura mais eficaz entre os reagentes, exigiu um reator com elevado padrão de turbulência.

A proposta de pequenos tubos com diâmetros internos diferentes conectados alternadamente, veio atender a esta exigência do sistema. Este tipo de bobina de reação foi denominado reator de fluxo turbulento (Figura 23).

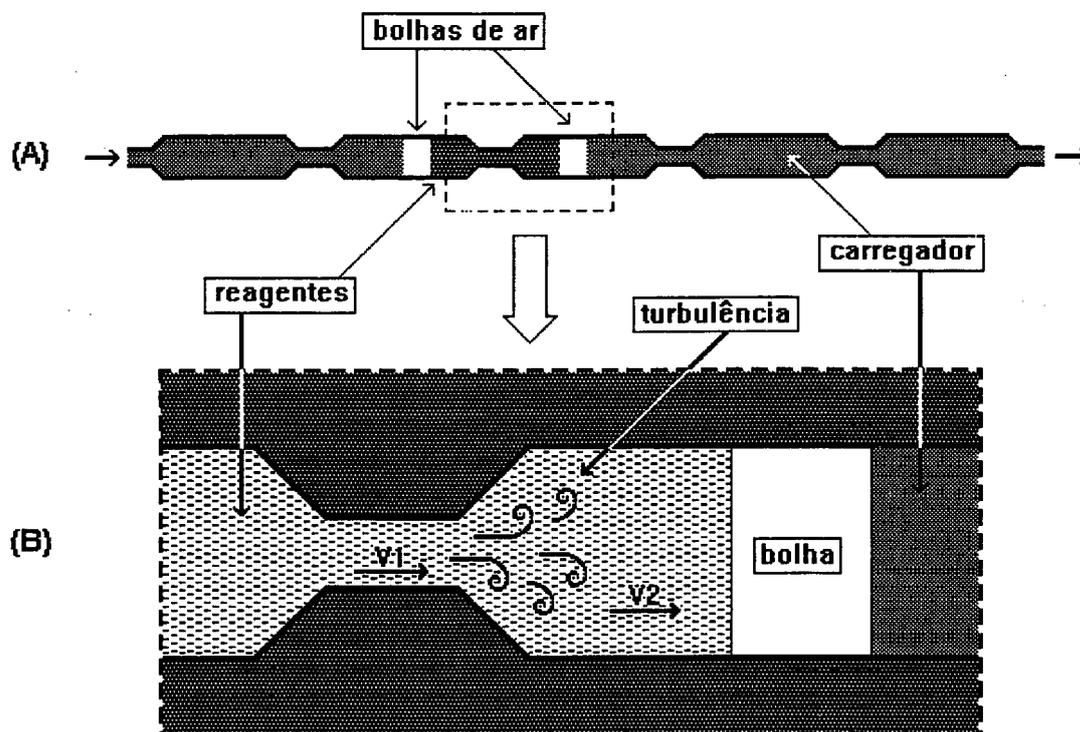


Figura 23. Funcionamento do reator de fluxo turbulento. (A) monossegmento de reagentes atravessando o reator; (B) detalhe da região de mistura de reagentes.

A mistura eficaz entre os reagentes é conseguida devido à formação de zonas com diferentes velocidades do fluido dentro do reator. Este fenômeno pode ser entendido analisando-se a Figura 23-B, onde é mostrado um detalhe do reator. Nos tubos mais finos, a velocidade da solução é maior do que nos tubos mais largos e isto provoca uma região de forte turbulência na interface entre os dois tubos.

Para se avaliar sua eficácia e determinar suas dimensões ideais foram realizados diversos testes. Um dos critérios utilizados para se comparar os diversos modelos construídos, foi a variação dos resultados de uma mesma titulação. O outro, foi a repetibilidade da *seqüência de sinais dos picos*, parâmetro este, que será explicado na próxima parte. Para se considerar satisfatório um determinado modelo de reator em relação à uma determinada titulação, exigiu-se que no mínimo, oito replicatas desta titulação apresentassem idêntica seqüência de sinais de picos.

Este processo se tornou bastante complexo, tendo em vista o grande número de variáveis envolvidas. Entre estas variáveis pode-se citar: comprimento dos tubos de maior diâmetro, seu diâmetro interno, relação entre os diâmetros internos dos dois tipos de tubos, a quantidade de tubos, material com o qual foi confeccionado, entre outras.

4.4 CELA DE DETECÇÃO

Havia duas propostas para a cela de detecção. Uma opção seria utilizar um eletrodo indicador de vidro construído especialmente para análise em fluxo, de maneira similar ao que foi proposto por SIMPSON e HOLLER³⁸. A outra, seria fazer uma adaptação que possibilitasse o uso em um sistema de fluxos, de um eletrodo comercial destinado a análises em condições estáticas, conforme foi proposto por BARTROLI e ALERM³⁹.

A segunda proposta foi escolhida e o detector foi composto por um micro eletrodo de vidro combinado adaptado em uma câmara de acrílico com auxílio de um tampão de PTFE. Com isto obteve-se uma cela de detecção em configuração tipo *Wall Jet*, conforme apresentado na Figura 8.

Com este desenho de cela, não ocorreram problemas relacionados com a retenção de bolhas de ar em seu interior quando havia fluxo de solução. Também não foram observados alterações no sinal durante a passagem das bolhas de ar pelo eletrodo. Isto se deve à presença do filme líquido aderido à parede externa do eletrodo. Este filme impedia a abertura do circuito durante a passagem das bolhas.

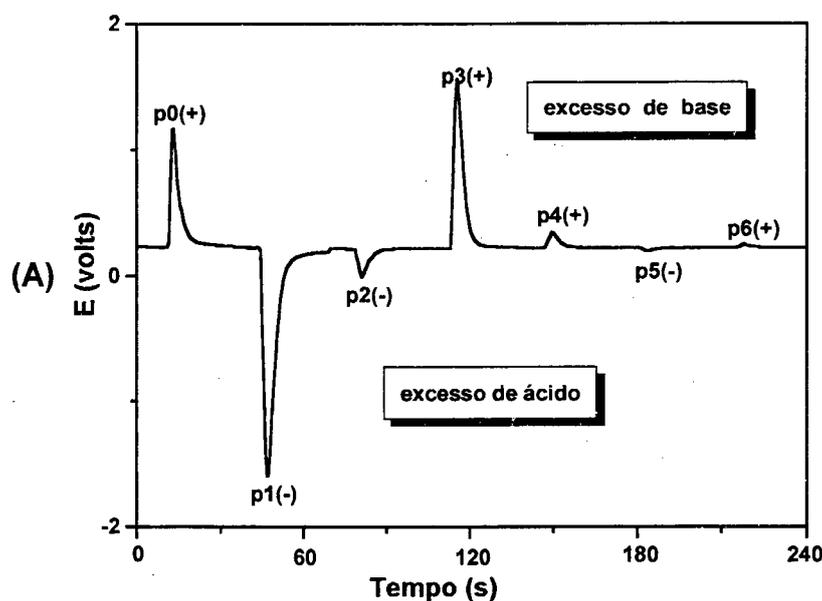
4.5 FIAGRAMAS E CURVAS DE TITULAÇÃO

Os fiagramas correspondentes às titulações realizadas pelo método proposto, apresentam características peculiares, que os diferenciam dos fiagramas tradicionais de sistemas FIA. Destas características, as duas mais importantes foram: *picos para os dois lados da linha de base e ausência de replicatas de uma mesma injeção*.

Os picos para os dois lados da linha de base acontecem devido às características do método das aproximações sucessivas. A linha de base define o potencial do ponto de equivalência e soluções contendo excesso de um dos reagentes (titulante ou titulado), produzem picos para um ou outro lado desta linha de base. Zonas de reagentes com excesso de base produzem picos positivos e zonas de reagentes com excesso de ácido, picos negativos. Esta característica permite que os fiagramas sejam associados a uma seqüência de sinais de picos. As replicatas de uma mesma titulação, devem possuir a mesma seqüência

de sinais dos picos e isto foi utilizado como um dos critérios para avaliação de repetibilidade das determinações.

Para se montar esta seqüência, basta verificar os sinais dos picos na ordem em que foram injetados e escreve-los conforme mostra o exemplo apresentado na Figura 24, que apresenta o fiagrama de uma titulação de NaOH com HCl (A) com sua respectiva seqüência de sinais de picos (B).



(B) p0(+), p1(-), p2(-), p3(+), p4(+), p5(-), p6(+)

Figura 24. (A) Fiagrama de titulação de NaOH com HCl; (B) seqüência de sinais de picos.

Neste método, não houve necessidade de realização de replicatas de uma mesma injeção. Isto porque, o valor numérico do máximo de um pico não é tão importante como nos sistemas FIA tradicionais, pois como já foi visto, o algoritmo das aproximações sucessivas verifica apenas se existe excesso ou carência de titulante na zona de reagentes. Contudo, o valor numérico do máximo dos picos não pode ser muito discrepante em relação à proporção do reagente em excesso presente nas zonas de reagentes. Isto porque, para se determinar a porcentagem volumétrica de titulante no ponto de equivalência são utilizados os valores numéricos do último pico e do pico de sinal oposto mais próximo da

linha de base. Além disto, valores muito discrepantes iriam deformar demasiadamente a curva de titulação.

A Figura 25 apresenta os fiagramas de cinco titulações de NaOH com HCl onde as proporções $[\text{NaOH}]/[\text{HCl}]$ foram de aproximadamente 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 e 5:1.

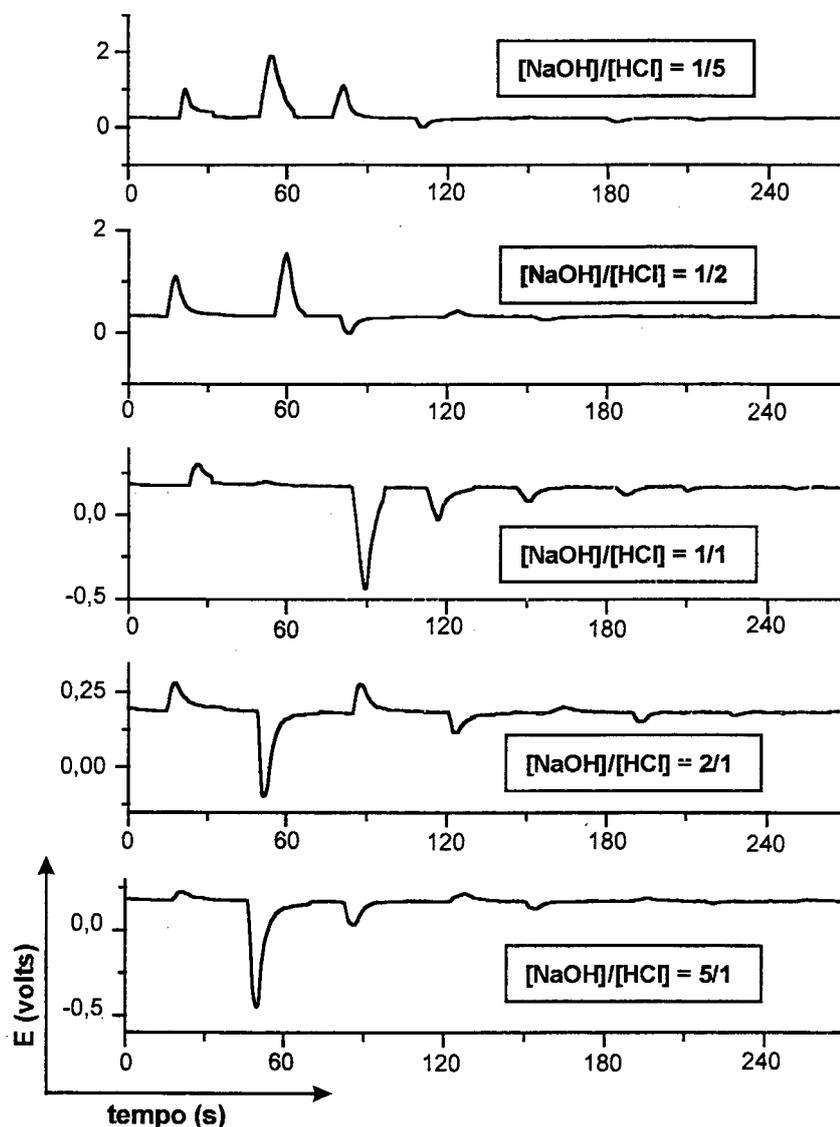


Figura 25. Fiagramas de titulações de NaOH com HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

As curvas de titulação são gráficos de *potencial* em função da *porcentagem volumétrica de titulante* presente nas zonas de reagentes. Estes gráficos foram obtidos a partir dos pontos experimentais e ajuste de regressão polinomial de 3^a ordem, feita com auxílio do programa gráfico *ORIGIN*[®] (MicroCal).

A Figura 25 apresenta em um mesmo gráfico, as curvas de titulação correspondentes aos fiagramas da Figura 24.

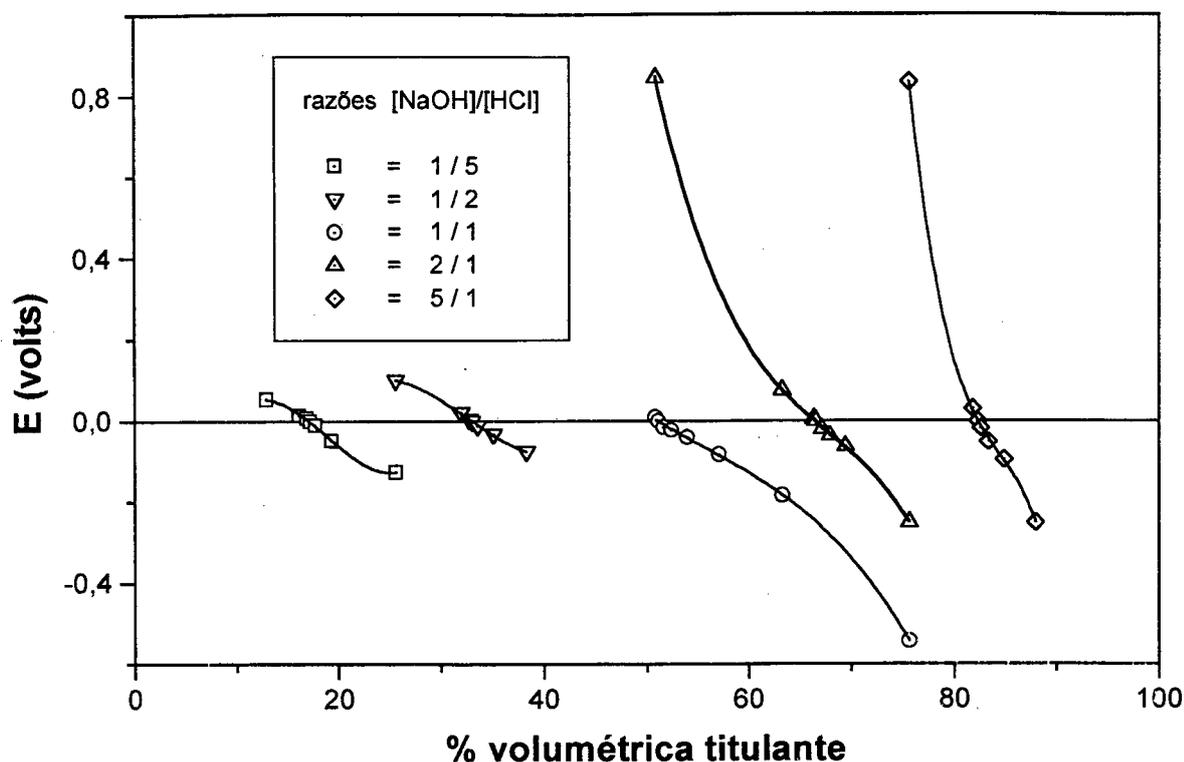


Figura 26. Curvas de titulação de NaOH com HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

4.6 TEMPO TOTAL DE INJEÇÃO DE REAGENTES (*ttot*)

A Tabela 6 apresenta os valores de *ttot* que produziram resultados com os menores valores de SD% para as diferentes razões [amostra]/[titulante].

Tabela 6. Valores de *ttot* que produziram com os menores valores de SD% dos resultados de titulações de HCl com NaOH $0,1001 \text{ mol dm}^{-3}$ nas diversas razões [amostra]/[titulante].

razão [HCl]/[NaOH]*	<i>ttot</i> (ms)
1/5	3750
1/2	3500
1/1	3250
2/1	3000
5/1	3000

* Razões aproximadas

O volume de solução que forma as zonas de reagentes de uma determinada titulação é diretamente proporcional ao valor de *ttot*. Assim sendo, os resultados apresentados na Tabela 6 demonstram que este volume deve ser diminuído na medida que o titulado se torna mais concentrado. Este fato, certamente, está relacionado com o sinal produzido pelo eletrodo indicador. Quanto mais concentrado estiver o reagente em excesso na zona de reagentes, mais intenso será o sinal apresentado pelo detector. Os sinais muito intensos apresentam baixa repetibilidade devido à intensificação do efeito de memória já comentado anteriormente. Como a concentração do tampão carregador não pode ser mudada para cada concentração de titulado, existe a necessidade de se mudar o volume de solução das zonas de reagentes. Assim, diminuindo-se o volume da zonas de reagentes diminui-se também a intensidade do sinal do detector e vice-versa.

A diminuição excessiva do volume da zona de reagentes também produz resultados pouco reprodutíveis. Neste caso o problema é o inverso do anterior e está relacionado com a baixa intensidade do sinal detectado.

O fato de existir a necessidade de se definir o valor de *ttot* em função da concentração da amostra é um ponto frágil do sistema. Isto porque, quando não se tem idéia de sua concentração, é necessário que se realize uma titulação prévia para se ter uma noção aproximada de seu valor. Uma segunda titulação, com o valor de *ttot* ajustado, fornecerá um valor mais preciso da concentração. No futuro este problema poderá ser corrigido automaticamente pelo programa de controle através da adição uma rotina de calibração automática.

4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TITULADOR

Os resultados obtidos para os ácidos HCl, HNO₃ e CH₃COOH podem ser observados nas tabelas 7, 8 e 9 onde estão dispostos os parâmetros: Razão C_a/C_t = razão aproximada *concentração do ácido/concentração do titulante*; [ácido] = concentração molar do ácido determinada pelo método clássico e pelo titulador; SD% = desvio padrão relativo da medida determinado a partir de triplicatas de uma mesma titulação; Desvio% do Método = desvio relativo do resultado obtido pelo titulador em relação ao resultado obtido pelo método clássico.

Tabela 7. Concentrações de HCl (mol dm^{-3}) determinadas pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH.

Razão (C_a/C_t)*	[HCl] Método Clássico	SD%	[HCl] Titulador	SD%	Desvio % do método
1/5	0,01881 ± 0,00004	0,2	0,0187 ± 0,0001	0,5	-0,4
1/2	0,0489 ± 0,0001	0,2	0,04859 ± 0,00008	0,2	-0,6
1/1	0,0954 ± 0,0002	0,2	0,0955 ± 0,0004	0,4	+0,1
2/1	0,1848 ± 0,0002	0,1	0,1857 ± 0,0007	0,4	+0,5
5/1	0,4625 ± 0,0009	0,2	0,460 ± 0,001	0,2	-0,5

* Razões aproximadas

Tabela 8. Concentrações de HNO₃ (mol dm^{-3}) determinadas pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH.

Razão (C_a/C_t)*	[HNO ₃] Método Clássico	SD%	[HNO ₃] Titulador	SD%	Desvio % do método
1/5	0,01758 ± 0,00004	0,2	0,01761 ± 0,00008	0,5	+0,2
1/2	0,04627 ± 0,00009	0,2	0,0467 ± 0,0001	0,2	+0,8
1/1	0,0910 ± 0,0002	0,2	0,0916 ± 0,0003	0,3	+0,7
2/1	0,1690 ± 0,0002	0,1	0,1703 ± 0,0002	0,1	+0,7
5/1	0,4354 ± 0,0009	0,2	0,432 ± 0,001	0,2	-0,7

* Razões aproximadas

Tabela 9. Concentrações de CH₃COOH (mol dm^{-3}) determinadas pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH.

Razão (C_a/C_t)*	[CH ₃ COOH] Método Clássico	SD%	[CH ₃ COOH] Titulador	SD%	Desvio % do método
1/5	0,01901 ± 0,00004	0,2	0,0189 ± 0,0001	0,5	-0,2
1/2	0,0485 ± 0,0001	0,2	0,0482 ± 0,0009	0,2	-0,7
1/1	0,1013 ± 0,0002	0,2	0,1012 ± 0,0003	0,3	-0,2
2/1	0,1814 ± 0,0002	0,1	0,1799 ± 0,0002	0,1	-0,8
5/1	0,483 ± 0,001	0,2	0,489 ± 0,002	0,4	+1,2

* Razões aproximadas

Os resultados apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9 demonstram que os valores de $SD\%$ do método proposto, se encontram na mesma ordem de grandeza em relação aos três ácidos estudados. Isto demonstra que para estes ácidos, a precisão dos resultados é praticamente a mesma, sob as condições experimentais empregadas.

O *desvio do método* serve para se avaliar a exatidão dos resultados obtidos pelo método proposto em relação ao método tradicional. Observa-se pelas Tabelas 7 e 8, que para o HCl e HNO₃, os valores destes desvios ficaram dentro da mesma ordem de grandeza da precisão dos resultados. Isto significa que para estes ácidos, não existe diferença significativa em relação à exatidão dos resultados entre o método clássico e o método proposto.

A Tabela 9 mostra que para o ácido acético, na relação [ácido]/[titulante] = 5/1, ocorreu um desvio um pouco maior (+ 1,2 %) em relação ao método clássico. Este fato pode estar relacionado com a força deste ácido, pois o ácido acético é considerado um ácido fraco em solução aquosa ($pK_a = 4,74$).

A Tabela 10 apresenta os resultados relativos às amostras de vinagre analisadas. Observa-se que apenas para o vinagre da marca ROSSONI, o valor absoluto do desvio (-1,7 %), foi maior do que a própria precisão relativa do método (0,5 %). Este fato pode estar associado à presença de interferentes que poderiam afetar o valor do resultado.

Tabela 10. Concentrações de CH₃COOH (% p/v) em vinagres determinadas pelo Método Clássico e pelo Titulador Automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH.

Marca	% p/v CH ₃ COOH			% p/v CH ₃ COOH		
	Método Clássico			Titulador		
		SD%			SD%	Desvio % do método
HEINIG	4,27	± 0,01	0,2	4,24 ± 0,04	0,9	-0,7
CICA	4,64	± 0,01	0,2	4,63 ± 0,02	0,4	-0,2
ROSSONI	4,10	± 0,01	0,2	4,03 ± 0,02	0,5	-1,7

5. CONCLUSÕES

Em relação à reação química envolvida e o sinal do detector, os sistemas de análise em fluxo contínuo e análise por injeção em fluxo apresentam duas características que os distinguem dos métodos de análise em situação estática.

Como estes sistemas trabalham com uma base de tempo, geralmente não existe a necessidade de uma reação completa entre o analito e os reagentes para que o sinal possa ser lido pelo detector. Nestes casos, o mais importante é a repetibilidade da base de tempo, que em última análise, depende de uma vazão constante da solução carregadora.

A repetibilidade da base de tempo nos sistemas em fluxo, também é o fator que possibilita a leitura do sinal analítico antes que o sinal do detector atinja o estado estacionário.

O sistema proposto também não necessita que o sinal do detector atinja o estado estacionário para leitura do potencial. Contudo, este sistema exige reação completa entre o titulante e o titulado devido à própria natureza do método de titulação. A titulação é um método absoluto, onde a reação estequiométrica entre o titulante e o titulado é fundamental para a análise. Neste sistema, o detector deve sempre indicar qual dos reagentes ficou em excesso após a reação.

Quando comparado com o método tradicional de titulação, o sistema proposto apresenta vantagens e desvantagens. A escolha do método deve ser decidida considerando-se principalmente os fatores de ordem econômica, tempo de análise e precisão dos resultados.

O investimento necessário para a implantação é maior para o sistema proposto do que para o sistema tradicional. Contudo, como o consumo de reagentes e amostra é relativamente baixo o novo processo se torna mais econômico a médio prazo.

Quando comparado com os tituladores automáticos comerciais, este sistema apresenta vantagens em relação ao preço de aquisição. Isto acontece devido ao baixo custo relativo dos equipamentos utilizados na sua confecção.

Em relação ao tempo de análise, o titulador pode realizar cerca de 20 titulações/hora. Este resultado o torna vantajoso no caso de muitas análises, pois reduz a possibilidade de erros devido a fadiga do analista. Melhorias no processo de amostragem, como a adaptação de um amostrador automático, possibilitariam uma melhoria em sua performance.

A precisão dos resultados obtidos pelo titular do método foi quase igual à do método tradicional, contudo algumas propostas de aperfeiçoamento podem ser feitas. Melhorias no sistema de detecção e reator de mistura, poderiam permitir um aumento do número de pontos no processo de aproximações sucessivas, provocando assim, uma redução nos desvios dos resultados. Versões mais avançadas do *software*, poderiam permitir a resolução de amostras contendo misturas de espécies ácidas ou básicas. A troca do detector permitiria a realização de outros tipos de titulação, tais como: óxido-redução, precipitação ou complexação.

Finalmente, deve-se considerar o fator relacionado com o domínio da tecnologia de automação analítica. A aquisição de equipamentos já prontos, pode a princípio, parecer mais simples do que sua confecção. Contudo, este procedimento quase sempre cria uma relação de dependência do comprador em relação ao fabricante. Além disto, qualquer aperfeiçoamento ou adaptação para realizar novas tarefas, estará limitada às especificações do próprio aparelho. Já com o domínio do processo de fabricação e operação, estas tarefas se tornam muito mais simples e menos dispendiosas. Na realidade, a vantagem do domínio da tecnologia não está limitada aos equipamentos analíticos e sim a todas as tecnologias de ponta. Não é por coincidência, que os países mais ricos e com melhores condições sociais, são justamente aqueles que dominam as tecnologias mais avançadas.

ANEXO 1

Material básico utilizado para a montagem do sistema de fluxos e *drive* de potência.

1.1 Sistema de fluxos

MATERIAL	QUANTIDADE
- base de madeira 37x25x1,5 cm	1
- cela de acrílico para microeletrodo de vidro	1
- confluência de acrílico de 3 vias	2
- confluência de acrílico de 4 vias	1
- micro eletrodo de vidro (Sensotec S/A)	1
- suporte de alumínio para microeletrodo de vidro	1
- suporte de alumínio para válvula solenóide	5
- tubo de polietileno DI = 0,8 mm	10 m
- tubo de polietileno DI = 3,0 mm	15 cm
- tubo de Tygon [®] (preto/preto)	2
- tubo de Tygon [®] (vermelho/vermelho)	1
- tubo de Tygon [®] (amarelo/amarelo)	1
- tubo de Tygon [®] (púrpura/purpura)	1
- tubo de Tygon [®] (púrpura/branco)	2
- válvula solenóide de 3 vias, 1/4", 12 V(Cole-Parmer Instr. Co.).....	5

1.2 Drive de potência

COMPONENTES	QUANTIDADE
- caixa de alumínio	1
- C1 = capacitor eletrolítico 2200 μ F/40 volts.....	1
- C2 = capacitor poliéster 0,33 μ F/40 volts.....	1
- C3 = capacitor poliéster 0,1 μ F/40 volts.....	1
- CH1 = chave liga/desliga.....	1
- CH2 = chave seletora 110/220 volts.....	1
- CI1 = LM7812.....	1
- CI2 =ULN2004A - SGS-Thomson Microelectronics)	1
- cabo paralelo de impressora	1
- conector de impressora	1
- D1 e D2 = diodo retificador de silício 1N4002.....	2
- F = fusível de 200 mA.....	1
- L1 = LED amarelo 5 mm.....	1
- L2, L3, L4, L5 e L6 = LED vermelho 3 mm.....	7
- placa para circuito impresso 7 x 8 cm	1
- <i>plug</i> banana pequeno preto	7
- conector fêmea para <i>plug</i> banana pequeno preto	7
- <i>plug</i> banana pequeno vermelho	7
- conector fêmea para <i>plug</i> banana pequeno vermelho	7
- resistor 670 ohms -1/4 w	8
- soquete DIL 16 pinos.....	1
- suporte para LED de 3 mm	7
- suporte para fusível pequeno	1
- suporte para LED de 5 mm	1
- transformador entrada:110/220; saída 16+16 Volts/ 2 A	1

ANEXO 2

Programa de controle TITFLUX

```

DECLARE SUB telatitulo ()
DECLARE SUB tela2A (cortex%(), corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, nlinhas%, tela$,
frase$())
DECLARE SUB tela2B (tela$, ctit, pHc, vazamos, vaztit, ttot, np%)
DECLARE SUB tela3A (tela$)
DECLARE SUB tela3B (tela$, corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, ttot, np%)
DECLARE SUB tela3C (calcamos)
DECLARE SUB tela4A (tx(), py(), npotmax%, ttot, vtot, vazamos, vaztit)
DECLARE SUB definevazao (ttitfinal, ttot, ctit, calcamos, vaztit)
DECLARE SUB frases (frase$())
DECLARE SUB calibravazao ()
DECLARE SUB definecaminho (corfun%(), tela$)
DECLARE SUB definetempo (npotmax%, pe$, ttit(), ttot, deltemp%, np%)
DECLARE SUB injetor (ttit(), npotmax%, ttot)
DECLARE SUB salvatela (pot(), npot%, salva%)
DECLARE SUB direcaoPE (potmax(), npotmax%, pe$, tipo$, ttot, deltemp%, limite)
DECLARE SUB definePE (tx(), py(), ttit(), potmax(), npotmax%, deltemp%, pe$)
DECLARE SUB pegadados (escala%, pot(), npot%)
DECLARE SUB fiagrama (pot(), npot%, fatorS%, fatorM%)
DECLARE SUB fimdepico (pot(), npot%, lbr, fpico%)
DECLARE SUB iniciopico (pot(), npot%, lbr, pico$)
DECLARE SUB ordenador (potmax(), ttit(), npotmax%, tx(), py())
DECLARE SUB definemaxmin (pot(), npot%, npoti%, potmax(), npotmax%)
DECLARE SUB definetipo (potmax(), npotmax%, especie$)
DECLARE SUB ajustalinhabase (esc%, pot(), npot%, fatorS%, fatorM%)
DECLARE SUB mudaparametros (ctit, ttot, limite, fatorM%, esc%)
'*** dimensionamento dos arrays ***
DIM SHARED corfun%(10) : DIM SHARED cortex%(10)

```

```

DIM SHARED frase$(0 TO 20) : DIM SHARED pot(10000)
DIM SHARED potmax(-1 TO 100) : DIM SHARED ttit(-1 TO 200)
DIM SHARED y%(-500 TO 500) : DIM SHARED tx(100)
DIM SHARED py(100) : DIM SHARED np%(0 TO 100)
DIM SHARED especie$(100)
' ***** definição de constantes e variáveis *****
CONST preto% = 0 : CONST azul% = 1 : CONST verde% = 2 : CONST vermelho% = 4
CONST magenta% = 5 : CONST branco% = 7 : CONST trava% = 1
  corfun%(1) = branco% : cortex%(1) = preto%
FOR i% = 2 TO 8
  cortex%(i%) = branco% : corfun%(i%) = preto%
NEXT i%
tela$ = "1" : calcamos = 0 : nlinhas% = 8
CALL mudaparametros(ctit, ttot, limite, fatorM%, esc%)
OUT 888, 0
'OPEN "a:\titfias\titsave.par" FOR OUTPUT AS #1 '*** apenas para inicialização ***
'PRINT #1, .09515, 1, .83507, 3200, 7
'CLOSE #1
CALL frases(frase$())
' ***** definição de teclas do usuário *****
KEY 15, CHR$(0) + CHR$(1)   '*** dec 1 = <esc>
ON KEY(15) GOSUB saida
KEY(15) ON
KEY 16, CHR$(128) + CHR$(&H48)   '*** dec 72 = <up>
ON KEY(16) GOSUB sobe
KEY 17, CHR$(128) + CHR$(&H50)   '*** hex 50 = <down>
ON KEY(17) GOSUB desce
KEY 18, CHR$(0) + CHR$(&H1C)   '*** hex 1C = <enter>
ON KEY(18) GOSUB enter
KEY(18) ON
posicao1:
IF tela$ = "1" THEN CALL telatitulo '*** tela de apresentação ***

```

posicao2:

```
IF tela$ = "2A" OR tela$ = "3B" THEN CALL tela2B(tela$, ctit, pHc, vazamos, vaztit,
ttot, np%)
```

```
KEY(16) ON '*** sobe ***
```

```
KEY(17) ON '*** desce ***
```

```
KEY(18) ON '*** enter ***
```

```
DO WHILE trava% = 1 AND tela$ <> "2B" : LOOP
```

posicao3:

```
IF tela$ = "2A" OR tela$ = "2B" OR tela$ = "3A" THEN
```

```
  KEY(16) ON : KEY(17) ON : KEY(18) ON
```

```
  CALL tela2A(cortex%(), corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, nlinhas%, tela$, frase$())
```

```
END IF
```

posicao5:

```
KEY(18) ON '*** enter ***
```

```
DO WHILE trava% = 1: LOOP '*** loop de espera por acionamento de tecla ***
```

posicao4:

```
'*** início do Módulo de Controle ***
```

```
CLS : timer1 = TIMER
```

```
npot% = 0
```

```
KEY(15) ON '*** tecla "esc" ***
```

```
CALL ajustalinhabase(esc%, pot(), npot%, fatorS%, fatorM%)
```

```
npotmax% = -1
```

```
pe$ = "inicial"
```

```
ciclo$ = "siga"
```

```
DO UNTIL ciclo$ = "fim" '*** loop principal ***
```

```
  inicio:
```

```
  ciclo$ = "fim"
```

```
  npotmax% = npotmax% + 1
```

```
  IF pe$ <> "definido" THEN '*** 6 pontos ***
```

```
    ciclo$ = "siga"
```

```
    CALL definetempo(npotmax%, pe$, ttit(), ttot, deltemp%, np%) '*** define tempo
```

```
    das adições ***
```

```

END IF
CALL injetor(ttit(), npotmax%, ttot) ' *** adiciona bolhas + amostra + titularante ***
SCREEN 1
LOCATE 1, 1: PRINT "ttit("; npotmax%; ")="; ttit(npotmax%); " e.i.p.(a) "; pe$
espico = 7
t = TIMER
DO UNTIL TIMER - t > espico
    CALL pegadados(esc%, pot(), npot%)
    CALL fiagrama(pot(), npot%, fatorS%, fatorM%)
LOOP
LOCATE 1, 1: PRINT "ttit("; npotmax%; ")="; ttit(npotmax%); "e.i.p.(b) "
lbr = pot(npot%)
pico$ = "espera"
espera = TIMER
DO UNTIL pico$ <> "espera" OR TIMER - espera > 28 ' *** 28 s = excesso ***
    CALL iniciopico(pot(), npot%, lbr, pico$) ' *** iniciopico >= .002 ***
    CALL pegadados(esc%, pot(), npot%) ' *** aquisição de dados ***
    CALL fiagrama(pot(), npot%, fatorS%, fatorM%) ' *** imprime os pontos na tela
LOOP
LOCATE 1, 1: PRINT "npotmax%="; npotmax%; " esp final pico "; pe$
npoti% = npot% - 3 ' *** define linha de base relativa a cada pico ***
FOR k% = 1 TO 39 ' ***cerca de 6 segundos em um PC/XT ***
    CALL pegadados(esc%, pot(), npot%) ' *** aquisição de dados ***
NEXT k%
CALL definemaxmin(pot(), npot%, npoti%, potmax(), npotmax%)
' *** definição da amostra (ácido ou base) ***
IF npotmax% = 0 THEN CALL definetipo(potmax(), npotmax%, tipo$)
IF npotmax% >= 1 AND pe$ <> "definido" THEN
    CALL direcaoPE(potmax(), npotmax%, pe$, tipo$, ttot, deltemp%, limite)
END IF
LOCATE 1, 1: PRINT "potmax("; npotmax%; ")="; potmax(npotmax%); " =>PE = ";
pe$; " "

```

```

FOR pico% = (npoti% + 5) TO npot%
  CALL fiagrama(pot(), pico%, fatorS%, fatorM%)"***imprime os pontos na tela**
NEXT pico%
IF npotmax% = np% OR pe$ = "nd67" THEN ciclo$ = "fim"
SCREEN 0 "*** tela texto ***
LOOP
final:
SCREEN 0
' *** definição do ponto de equivalência ***
CALL ordenador(potmax(), ttit(), npotmax%, tx(), py())
CALL definePE(tx(), py(), ttit(), potmax(), npotmax%, deltemp%, pe$)
CALL ordenador(potmax(), ttit(), npotmax%, tx(), py())
' *** definição dos volumes de amostra e titulante injetados no final ***
vamos = vazamos * (ttot - ttit(npotmax%))
vtit = vaztit * ttit(npotmax%)
vtot = vtit + vamos
' *** calibração automática das vazões ***
IF calcamos <> 0 THEN
  ttitfinal = ttit(npotmax%)
  CALL definevazao(ttitfinal, ttot, ctit, calcamos, vaztit)
  OPEN "a:\titfias\titsave.par" FOR OUTPUT AS #1
  vazamos = 1 ' *** é sempre assim, pois vaztit é a razão da vazões ***
  PRINT #1, ctit, vazamos, vaztit, ttot, np% '*** gravação de parâmetros ***
  CLOSE #1
  KEY(18) ON
  tela$ = "3B"
  calcamos = 0 '*** evita nova entrada neste bloco condicional ***
  WIDTH 80, 25
  GOTO posicao2 ' *** retorna a tela de opções ***
END IF
' *** determinação da concentração da amostra "camos" ***
camos = ctit * (vtit / vamos)

```

```

' *** apresentação do resultado da titulação ***
CALL tela4A(tx(), py(), npotmax%, ttot, vtot, vazamos, vaztit)
erro = ((deltemp% / ttot) * camos) / 2
timer2% = INT(TIMER - timer1)
LOCATE 1, 2: PRINT "camos = "; camos; "+-"; erro; " mol/L"
LOCATE 21, 12: PRINT "T = "; timer2%; " s"
SOUND 800, 3: SOUND 900, 3: SOUND 800, 3
' *** gravação de resultados ***
KEY(18) OFF '*** tecla "enter" ***
LOCATE 22, 12: INPUT "* Salvar fiagrama?(s/n)?= ", fiag$
LOCATE 23, 12: INPUT "* Salvar como : ", dado$
OPEN "a:\resultad\" + dado$ FOR OUTPUT AS #2
FOR i% = 1 TO npotmax% '*** grava curva de titulação vrelat2 vs. py(i%) ***
    vtit = vaztit * tx(i%) '*** determinação do volume de titulante ***
    vamos = vazamos * (ttot - tx(i%)) '*** determinação do volume da amostra ***
    vtot = vamos + vtit '*** determinação do volume total injetado ***
    vrelat2 = (vtit / vtot) * 100 '*** % volumétrica de titulante p/arquivo de dados ***
    PRINT #2, vrelat2, py(i%)
NEXT i%
PRINT #2, ttot, timer2%
PRINT #2, ctit, camos '*** concentração do titulante e amostra ***
IF fiag$ = "s" OR fiag$ = "S" THEN '*** salva fiagrama completo ***
    PRINT #2, 0, 0 '*** imprime zero na primeira linha de dados do fiagrama ***
    FOR i% = 1 TO npot%
        PRINT #2, i%, pot(i%)
    NEXT i%
END IF
CLOSE #2
LOCATE 22, 12: INPUT "Outra titulação?(s/n)?= ", outra$
SCREEN 0 : WIDTH 80, 25 :CLS : tela$ = "2A"
IF outra$ = "s" OR outra$ = "S" THEN GOTO posicao2:
END '*** final do programa principal ***

```

enter:

SELECT CASE tela\$

CASE IS = "1"

tela\$ = "2A"

GOTO posicao2

CASE IS = "2A"

IF corfun%(1) = branco% THEN CALL tela3A(tela\$)

IF corfun%(2) = branco% OR corfun%(3) = branco% OR corfun%(4) = branco% OR
corfun%(7) = branco% OR corfun%(8) = branco% THEN

CALL tela3B(tela\$, corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, ttot, np%)

KEY(15) ON : KEY(16) ON: KEY(17) ON

KEY(18) ON '*** enter ***

GOTO posicao2

END IF

IF corfun%(5) = branco% THEN

CALL calibravazao

KEY(18) ON '*** enter ***

CALL tela2A(cortex%(), corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, nlinhas%, tela\$, frase\$())

END IF

IF corfun%(6) = branco% THEN

CALL tela3C(calcamos)

KEY(18) ON

CALL tela3A(tela\$)

END IF

CASE IS = "3A" '*** prosseguindo na titulação ***

GOTO posicao4

CASE IS = "3B"

GOTO posicao3

CASE IS = "4A"

CALL tela3A(tela\$)

CASE ELSE

END SELECT

RETURN ' *** da sub <enter> ***

sobe:

tela\$ = "2A"

i% = 1

DO UNTIL corfun%(i%) = branco%

 i% = i% + 1

LOOP

corfun%(i%) = preto% : cortex%(i%) = branco%

IF i% = 1 THEN

 corfun%(nlinhas%) = branco% : cortex%(nlinhas%) = preto%

ELSE

 corfun%(i% - 1) = branco% : cortex%(i% - 1) = preto%

END IF

RETURN posicao3

desce:

tela\$ = "2A"

i% = 1

DO UNTIL corfun%(i%) = branco%

 i% = i% + 1

LOOP

corfun%(i%) = preto% : cortex%(i%) = branco%

IF i% = nlinhas% THEN

 corfun%(1) = branco% : cortex%(1) = preto%

ELSE

 corfun%(i% + 1) = branco% : cortex%(i% + 1) = preto%

END IF

RETURN posicao3

saida:

END ' *** finaliza o programa ***

SUB ajustalinhabase (esc%, pot(), npot%, fatorS%, fatorM%)

CALL pegadados(esc%, pot(), npot%)

```

centro% = 100 : fatS% = 0
DO UNTIL CINT(fatS% - (pot(npot%) * fatorM%)) = centro%
  fatS% = fatS% + 1 '*** fator de soma ***
LOOP
fatorS% = fatS%
END SUB

```

SUB calibravazao

```

KEY(18) OFF
COLOR branco%, preto% : CLS : PRINT
PRINT " *** INSTRU"; CHR$(128); CHR$(153); "ES PARA CALIBRA";
CHR$(128); CHR$(142); "O DE VAZ"; CHR$(142); "O *** "
PRINT : PRINT
PRINT " (1) Ligar a válvula a ser calibrada no primeiro bit da esquerda "
PRINT : PRINT " (2) Entrar com intervalos de tempo em milissegundos "
PRINT : PRINT " (3) Pressionar qualquer tecla para iniciar "
DO WHILE INKEY$ = "" : LOOP
SHELL "a:\pascals\tvalv.exe " '*** programa em Pascal ****
END SUB

```

SUB definemaxmin (pot(), npot%, npoti%, potmax(), npotmax%) '*** define o potencial de máximo ou mínimo de um pico ***

```

maxmin = 0
lbase = pot(npoti%) '*** linha de referência é definida para cada pico ***
FOR i% = npoti% TO npot% '*** varredura do pico p/ det. do máximo/mínimo ***
  IF ABS(pot(i%) - lbase) > maxmin THEN
    maxmin = ABS(pot(i%) - lbase)
    j% = i%
  END IF
NEXT i%
potmax(npotmax%) = (pot(j%) - lbase) '*** definição do máximo ou mínimo ***
END SUB

```

SUB definePE (tx(), py(), ttit(), potmax(), npotmax%, deltemp%, pe\$) '* definição do ponto de equivalência *****

IF pe\$ = "nd67" THEN ttit(npotmax%) = ttit(npotmax%)

IF pe\$ = "esq" OR pe\$ = "dir" THEN

i% = 1

DO UNTIL tx(i%) = ttit(npotmax%) '* det. i% do último ponto *****

i% = i% + 1

LOOP

IF i% = npotmax% THEN ttit(npotmax% + 1) = ttit(npotmax%) + (deltemp% / 2)

IF i% = 1 THEN ttit(npotmax% + 1) = ttit(npotmax%) - (deltemp% / 2)

IF i% >= 2 AND i% < npotmax% THEN

maineg = -10 '* maior negativo *****

menpos = 10 '* menor positivo *****

FOR j% = (i% - 1) TO (i% + 1) STEP 1

IF py(j%) < 0 AND py(j%) > maineg THEN

maineg = py(j%)

Tdoneg = tx(j%)

END IF

IF py(j%) > 0 AND py(j%) < menpos THEN

menpos = py(j%)

Tdopos = tx(j%)

END IF

NEXT j%

ultipot = potmax(npotmax%) '* último potencial *****

ulttemp = ttit(npotmax%) '* último tempo *****

IF ultipot > 0 THEN '* último potencial positivo *****

catv = ultipot + ABS(maineg) '* cateto vertical *****

IF ulttemp > Tdoneg THEN

cath% = ulttemp - Tdoneg '* cateto horizontal *****

Tmenor = Tdoneg

tmais = ABS(maineg) * (cath% / catv)

```

ELSE
    cath% = Tdoneg - ulttemp
    Tmenor = ulttemp
    tmais = ultipot * (cath% / catv)
END IF
END IF
IF ultipot < 0 THEN '*** último potencial negativo ***'
    catv = ABS(ultipot) + menpos
    IF ulttemp > Tdopos THEN
        cath% = ulttemp - Tdopos
        Tmenor = Tdopos
        tmais = menpos * (cath% / catv)
    ELSE
        cath% = Tdopos - ulttemp
        Tmenor = ulttemp
        tmais = ABS(ultipot) * (cath% / catv)
    END IF
END IF
npotmax% = npotmax% + 1
ttit(npotmax%) = Tmenor + tmais
potmax(npotmax%) = 0
END IF
END IF
IF pe$ = "definido" THEN
    Tmenor = ttit(npotmax% - 1)
    catv = ABS(potmax(npotmax% - 1)) + ABS(potmax(npotmax%))
    tmais = potmax(npotmax% - 1) * (cath% / catv)
    potmax% = npotmax% + 1
    ttit(npotmax%) = Tmenor + tmais
    potmax(npotmax%) = 0
END IF
END SUB

```

SUB definetempo (npotmax%, pe\$, ttit(), ttot, deltemp%, np%)

STATIC tant

IF pe\$ <> "nd" THEN '*** nd = não detectado ***

IF npotmax% = 0 THEN ttit(npotmax%) = 0 '*** primeiro pico de amostra pura ***

IF npotmax% = 1 THEN '*** primeiro ponto da curva de titulação (50%-50%) ***

ttit(npotmax%) = ttot / 2

tant = ttot / 2

END IF

IF npotmax% >= 2 AND npotmax% <= np% THEN '*** quando npotmax% >= 2 ***

deltemp% = CINT(ttot / (2 ^ (npotmax%)))

IF pe\$ = "dir" THEN

ttit(npotmax%) = (tant + deltemp%) '*** último tempo do titulante ***

tant = ttit(npotmax%)

END IF

IF pe\$ = "esq" THEN

ttit(npotmax%) = (tant - deltemp%)

tant = ttit(npotmax%)

END IF

END IF

ELSE

npotmax% = npotmax% - 1

deltemp% = CINT(ttot / 10)

ttit(npotmax%) = tant - deltemp%

ttit(npotmax% + 1) = tant + deltemp%

pe\$ = "definido"

END IF

END SUB

SUB definetipo (potmax(), npotmax%, tipo\$) '* amostra ácida ou alcalina *****

IF potmax(0) > 0 THEN

tipo\$ = "base"

```
ELSE
  tipo$ = "acido"
END IF
END SUB

SUB definevazao (ttitfinal, ttot, ctit, calcamos, vaztit)
  tamos = ttot - ttitfinal '*** tempo da amostra ***'
  vazit = (tamos * calcamos) / (ttitfinal * ctit) '*** vazão relativa ***'
END SUB

SUB direcaoPE (potmax(), npotmax%, pe$, tipo$, ttot, deltemp%, limite)
  '*** so entra aqui se npotmax% >= 1 * quando npotmax% = 1, pe$ = inicial'
  IF ABS(potmax(npotmax%)) >= limite THEN
    IF tipo$ = "acido" THEN
      IF potmax(npotmax%) > 0 THEN pe$ = "esq"
      IF potmax(npotmax%) < 0 THEN pe$ = "dir"
    END IF
    IF tipo$ = "base" THEN
      IF potmax(npotmax%) > 0 THEN pe$ = "dir"
      IF potmax(npotmax%) < 0 THEN pe$ = "esq"
    END IF
  END IF
  IF ABS(potmax(npotmax%)) < limite THEN
    IF npotmax% <= 5 THEN
      pe$ = "nd"
    END IF
    IF npotmax% = 6 OR npotmax% = 7 THEN
      pe$ = "nd67"
    END IF
  END IF
END SUB
```



```

SUB iniciopico (pot(), npot%, lbr, pico$) '*** detecta o início do pico ***
IF ABS(pot(npot%) - lbr) >= .002 THEN pico$ = "início"
END SUB

```

```

SUB injetor (ttit(), npotmax%, ttot) '*** opera sistema injetor ***
OUT 888, 1 '*** 1000 paralisa fluxo do carregador ***
OUT 888, 25 '*** injeta ar no sistema de bolhas ***
SLEEP 3 '*** aguarda 3 segundos ***
OUT 888, 1 '*** desliga ar do sistema de bolhas ***
tamos = ttot - ttit(npotmax%) '*** define tempo da amostra ***
IF npotmax% = 0 THEN tamos = (ttot / 2) - ttit(npotmax%) '*** primeiro pico ***
tamo$ = STR$(tamos)
ttit$ = STR$(ttit(npotmax%))
'SHELL "a:\pascals\tittempo.exe " + tamo$ + " " + ttit$ '*** chama Pascal ***
'SHELL "tittempo.exe " + tamo$ + " " + ttit$ '*** no drive c ***
SHELL "c:\tittemp2.exe " + tamo$ + " " + ttit$ '*** sem sensor de posição ***
OUT 888, 0 '*** 0000 libera fluxo do carregador ***
END SUB

```

```

SUB mudaparametros (ctit, ttot, limite, fatorM%, esc%) '*** parâmetros internos***
'esc% = 0 '*** seleciona +- 10 volts ***
esc% = 32 '*** seleciona +- 1 volt ***
fatorM% = 220 '*** fator de multiplicação ***
limite = .002 '*** limite detecção de pico ***
END SUB

```

```

SUB ordenador (potmax(), ttit(), npotmax%, tx(), py()) '*** coloca os pontos em
ordem crescente em relação aos valores de abscissa ***
FOR i% = 1 TO npotmax%
    tx(i%) = ttit(i%)
    py(i%) = potmax(i%)
NEXT i%

```

```

troca$ = "siga"
DO UNTIL troca$ = "pare"
  troca$ = "pare"
  FOR i% = 1 TO npotmax% - 1
    IF tx(i%) > tx(i% + 1) THEN
      troca$ = "siga"
      guarda1 = tx(i%)
      guarda2 = py(i%)
      tx(i%) = tx(i% + 1)
      py(i%) = py(i% + 1)
      tx(i% + 1) = guarda1
      py(i% + 1) = guarda2
    END IF
  NEXT i%
LOOP
END SUB

```

```

SUB pegadados (esc%, pot(), npot%) '*** entrada dos sinais detectados ***
amos% = 8 : ret% = 0
npot% = npot% + 1
DIM potdis(30)
DIM msb(30)
DIM lsb(30)
DIM bs(30)
DIM s(30)
FOR i% = 1 TO 20
  OUT 784, (esc% OR amos%) ' ** 8 = 00001000, seleciona canal 1 e escala 10 volts.
  OUT 784, (esc% OR ret%) '*** 0 = 00000000, congela sinal analógico entr. conversor
  OUT &H30C, 0 '*** dispara o inicio da conversão
  FOR j% = 1 TO 4: NEXT j% ' ** tempo para ocorrer a conversão a/d **
  msb(i%) = INP(&H30C) ' ** leitura byte mais significativo **
  lsb(i%) = INP(&H30D) ' ** leitura byte menos significativo **

```

```

NEXT i%
  somapot = 0
FOR i% = 1 TO 20
  bs(i%) = (lsb(i%) AND 8)
  IF bs(i%) = 0 THEN
    s(i%) = -1
  ELSE
    s(i%) = 1
  END IF
  lsb(i%) = (lsb(i%) AND &HFFF0) '*** bit menos significativo ***
  potdis(i%) = (((msb(i%) * 16) + (lsb(i%) / 16)) * s(i%) * 10) / 4095 '***obtenção dos
potenciais discretos ***
  somapot = somapot + potdis(i%) '***soma os potenciais discretos **
NEXT i%
  pot(npot%) = somapot / 20 ' ** potencial médio de 20 medidas discretas **
END SUB

```

```

SUB salvatela (pot(), npot%, salva%)

```

```

salva% = npot%
npotfim% = npot%
OPEN "titdados.dat" FOR APPEND AS #2
FOR i% = npotini% TO npotfim%
  PRINT #2, pot(i%)
NEXT i%
CLOSE #2
npotini% = npotfim%
END SUB

```

```

SUB tela2A (cortex%(), corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, nlinhas%, tela$, frase$())

```

```

tela$ = "2A"
VIEW PRINT : COLOR branco%, preto%
LOCATE 3, 15 : PRINT frase$(0)

```

```

LOCATE 18, 1 : PRINT "*****"
VIEW PRINT 4 TO 17 : CLS
FOR i% = 1 TO nlinhas%
  COLOR cortex%(i%), corfun%(i%)
  LOCATE (i% + 6), 20 : PRINT frase$(i%)
NEXT i%
END SUB

```

SUB tela2B (tela\$, ctit, pHc, vazamos, vaztit, ttot, np%)

```

tela$ = "2B"
VIEW PRINT 18 TO 25 : CLS
CLOSE #1
OPEN "a:\titfias\titsave.par" FOR INPUT AS #1 ' ** leitura dos parâmetros atuais **
INPUT #1, ctit, vazamos, vaztit, ttot, np%
CLOSE #1
COLOR branco%, preto%
LOCATE 20, 1
PRINT " * Concentra"; CHR$(135); CHR$(132); "o do titular = "; ctit; " M"
PRINT " * Vaz"; CHR$(132); "o da amostra      = "; vazamos
PRINT " * Vaz"; CHR$(132); "o do titular      = "; vaztit
PRINT " * Tempo total dos reagentes = "; ttot; " ms"
PRINT " * N"; CHR$(163); "mero de pontos      = "; np%
END SUB

```

SUB tela3A (tela\$)

```

VIEW PRINT: tela$ = "3A"
CLS : COLOR branco%, preto%
PRINT : PRINT
PRINT "   *** ANTES DE PROSEGUIR CERTIFIQUE-SE QUE : ***   "
PRINT : PRINT
PRINT " * bomba perist"; CHR$(160); "ltica, drive de pot"; CHR$(136); "ncia e potenci";
CHR$(147); "metro est"; CHR$(132); "o ligados "

```

```

PRINT
PRINT " * o carregador "; CHR$(130); " acionado pela v"; CHR$(160); "lvula n";
CHR$(163); "mero (1)"
PRINT
PRINT " * a amostra "; CHR$(130); " acionada pela v"; CHR$(160); "lvula n";
CHR$(163); "mero (2) "
PRINT
PRINT " * o titular "; CHR$(130); " acionado pela v"; CHR$(160); "lvula n";
CHR$(163); "mero (3)"
PRINT
PRINT " * as bolhas s"; CHR$(132); "o acionadas pelas v"; CHR$(160); "lvulas (4) e (5) "
PRINT : PRINT : PRINT " *** <enter> para prosseguir *** "
END SUB

```

```

SUB tela3B (tela$, corfun%(), ctit, vazamos, vaztit, ttot, np%)

```

```
tela$ = "3B"
```

```
KEY(18) OFF '*** enter ***'
```

```
VIEW PRINT : COLOR branco%, preto%
```

```
IF corfun%(2) = branco% THEN
```

```
    LOCATE 20, 41 : INPUT " nova conc. ="; ctit
```

```
END IF
```

```
IF corfun%(3) = branco% THEN
```

```
    LOCATE 21, 41 : INPUT " Nova vazao amostra = "; vazamos
```

```
END IF
```

```
IF corfun%(4) = branco% THEN
```

```
    LOCATE 22, 41 : INPUT " Nova vazao titular = "; vaztit
```

```
END IF
```

```
IF corfun%(7) = branco% THEN
```

```
    LOCATE 23, 41 : INPUT " Novo tempo reagentes = "; ttot
```

```
END IF
```

```
IF corfun%(8) = branco% THEN
```

```
    LOCATE 24, 41 : INPUT " Novo numero pontos = "; np%
```

```

END IF
OPEN "a:\titfias\titsave.par" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, ctit, vazamos, vaztit, ttot, np%
CLOSE #1
END SUB

```

SUB tela3C (calcamos)

```

VIEW PRINT : COLOR branco%, preto% : CLS
KEY(18) OFF : COLOR branco%, preto%
LOCATE 3, 15 : PRINT "**** CALIBRAÇÃO AUTOMÁTICA DAS VAZÕES **** "
LOCATE 10, 5 : INPUT "Concentração da amostra padrão = ", calcamos
END SUB

```

SUB tela4A (tx(), py(), npotmax%, ttot, vtot, vazamos, vaztit) STATIC

```

DIM absc%(20)
DIM ord%(20)
CLS : SCREEN 1 '*** tela gráfica ***
VIEW (5, 15)-(310, 190), , 7 '*** definição da janela ***
FOR i% = 1 TO (npotmax%)
    vtit = vaztit * tx(i%)
    vamos = vazamos * (ttot - tx(i%))
    vtot = vtit + vamos
    vrelat1 = (vtit / vtot) * 300 '*** para impressão tela do PC ***
    absc%(i%) = CINT(vrelat1)
    ord%(i%) = CINT(80 - (py(i%) * 50))
    PSET (absc%(i%), ord%(i%))
    PSET (absc%(i%) + 1, ord%(i%))
    PSET (absc%(i%) - 1, ord%(i%))
    PSET (absc%(i%), ord%(i%) + 1)
    PSET (absc%(i%), ord%(i%) - 1)
NEXT i%
FOR i% = 1 TO npotmax% - 1 '*** ligação dos pontos já impressos na tela ***

```

```
LINE (absc%(i%), ord%(i%))-(absc%(i% + 1), ord%(i% + 1))
NEXT i%
LINE (1, 80)-(310, 80)
END SUB
```

SUB telatitulo

```
CLS: LOCATE 5, 30: COLOR preto%, branco% : PRINT " T I T F I A "
LOCATE 8, 10 : COLOR branco%, preto%
PRINT " Programa para calibra" + CHR$(135) + CHR$(132) + "o e controle do titular
automatizado "
LOCATE 15, 20 : PRINT " aluno: Edgard Moreira Ganzarolli "
LOCATE 17, 20 : PRINT " orientador: Ivan Gon"; CHR$(135); "alves de Souza "
LOCATE 22, 15 : PRINT " ** <enter> para prosseguir **"
LOCATE 23, 15 :PRINT " ** <esc> para sair      **"
END SUB
```

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Saunders College Publishing, New York, 1992.
2. ZIEGEL, H. Die selbsttätige elektrometrische Titration von Bichromat und von Ferro-Eisen. *Z. Anal. Chem.*, v. 53, p. 755-762, 1914.
3. HALLIKAINEN, K. E., POMPEO, D. J. Continuous recording electrometric titrometer. *Instruments*, v. 25, p. 335-338, Mar. 1952.
4. PHILLIPS, J. P.; *Automatic Titrators*, Academic Press, New York, 1959.
5. NICHOLSON, M. M. Continuous differential potentiometric titration. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 10, p. 1328-1330, Sept. 1961.
6. BLAEDDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. Continuous automated, buretless titrator with direct readout. *Anal. Chem.* v. 36, n. 8, p. 1617-1623, July, 1964.
7. FLEET, B.; HO, A. Y. W. Gradient titration - A novel approach to continuous monitoring using ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* v. 46, n. 1, p. 9-11, Jan. 1974.
8. VAN GEMERT, J. T. Automated wet chemical analysers and their applications. *Talanta*. v. 20, p. 1045-1075, 1973.
9. SKEGGS Jr., L. T. An automatic method for colorimetric analysis. *Amer. J. Clin. Pathol.* v. 28, p. 311-322, Mai. 1957.
10. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis. Part I: A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta.* v. 78, p. 145-157, 1975.
11. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; *Flow Injection Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
12. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. *Quím. Nova.* v. 12, n. 1, p. 82-91, jan. 1989.
13. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis. Principles, applications and trends. *Anal. Chim. Acta.* v. 114, p. 19-44, 1980.
14. REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. *Quím. Nova.* v. 19, n. 1, p. 51-58, jan. 1996.
15. MOTTOLA, H. A. Continuous flow analyses revisited. *Anal. Chem.* v. 53, n. 12, p. 1312A -1316A, Oct. 1981.

16. NAGY, G.; FEHÉR, ZS.; PUNGOR, E. Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements. Part II: Voltammetric study of active substances injected into electrolyte streams. *Anal. Chim. Acta.* v. 52, p. 47- 54, 1970.
17. FEHÉR, ZS.; PUNGOR, E. The application of hidrodynamic voltammetry in chemical analysis. *Anal. Chim. Acta.* v. 71, p. 425-432, 1974.
18. BETTERIDGE, D. Flow injection analysis. *Anal. Chem.* v. 50, n. 9, p. 832A-846A, Aug. 1978.
19. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. MOSBÆK, H. Flow injection analysis. Part IX: A new approach to continuous flow titrations. *Anal. Chim. Acta.*, v. 92, p. 235-249, 1977.
20. TYSON, J. F. The principles of flow injection titrations. *Anal. Proc.* v. 24, p. 362-364, 1987.
21. PASQUINI, C.; OLIVEIRA, W. A. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium(VI), ammonia, and phosphorus. *Anal. Chem.* v. 57, n. 13, p. 2575-2579, Nov. 1985.
22. KORN, M.; GOUVEIA, L. F. B. P.; OLIVEIRA, E. ; REIS B. F. Binary search in flow titration employing photometric end-point detection. *Anal. Chim. Acta.* v. 313, p. 177-184, 1995.
23. REIS, B. F.; BERGAMIN, F. H. Evolução dos injetores empregados em sistemas de análise química por injeção em fluxo. *Quím. Nova.* v. 16, n. 6, p. 570-573, jun. 1993.
24. BERGAMIN F. H.; ZAGATTO, E. A. G.; KRUG, F. J.; REIS, B. F. Merging zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption. *Anal. Chim. Acta.* v. 101, p. 17-23, 1978.
25. FARIA, L. C.; PASQUINI, C. Um módulo automático de introdução de amostra para sistemas de análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova.* v. 14, n. 3, p. 216-218, mar. 1991.
26. SOUZA, I. G.; QUEIROZ, R. R. U.; LEHMKUHL, A; GIACOMOZZI, C. A.; LIMA, C. F.; MINATTI, E.; SCHMIDT, J. C.; CESCINETTO, L. L.; Titulador Potenciométrico Automático Empregando Sistemas de Injeção em Fluxo, *XXXIV Congresso Brasileiro de Química*, Porto Alegre, p. Q3-99, out. 1994.

27. MALCOLME-LAWES, D. J. *Microcomputers and laboratory instrumentation*. 2^a ed., Plenum Press, New York, 1988.
28. REIS, B. F.; GODINHO, O. E. S.; COSTA, W. F.; ALEIXO, L. M. Desenvolvimento de um microcomputador dedicado para controle e aquisição de dados em titulação potenciométrica. *Quím. Nova*. v. 10, n. 4, p. 266-269, abr. 1987.
29. SILVA, M. C. R. Desenvolvimento de um sistema automático de titulação controlado por um microcomputador pessoal. *Quím. Nova*. v. 13, n. 3, p. 163-166, mar. 1990.
30. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Ed. Edgard Blücher LTDA, 2^a edição, p. 275, 1972.
31. RAND, M. C.; GREENBERG, A. E.; TARAS, M. J. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. APHA, Washington, 14^a edition, 1976.
32. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química analítica quantitativa elementar*. Editora da Unicamp, 2^a edição, 1985.
33. DOUGLAS, J. G. Characterization of an ion-selective electrode wall-jet detector for flow injection analysis. *Anal. Chem.* v. 61, n. 8, p. 922-924, Apr. 1989.
34. MICROQUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. *Manual de operação do sistema de aquisição de dados e controle MQI12/8PCC*. 1996.
35. <http://www.st.com/stonline/books/pdf/docs/1533.pdf>. SGS Thonson Microelectronics. Data Sheet 1994.
36. BRAGA, N. C. *Curso prático de eletrônica*. Editora Saber Ltda., p. 133-137, fev. 1991.
37. ALDRECHT, B.; WIEGAND, W.; BROWN, D. *QuickBASIC : guia do usuário, versão 4.5*. McGraw-Hill, Inc., 1991.
38. SIMPSON, S. F.; HOLLER, F. J. Potentiometric detection system for flow injection titrimetry. *Anal. Chem.* v. 54, n. 1, p. 43-46, Jan. 1982.
39. BARTROLI, J.; ALERM, L. Automated continuous-flow titration. *Anal. Chim. Acta*. v. 269, p. 29-34, 1992.