

EDGARD MOREIRA GANZAROLLI

**SISTEMA AUTOMÁTICO DE TITULAÇÃO BASEADO EM BOMBA
PERISTÁLTICA E DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA.**

**Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Química Analítica na Universidade
Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza**

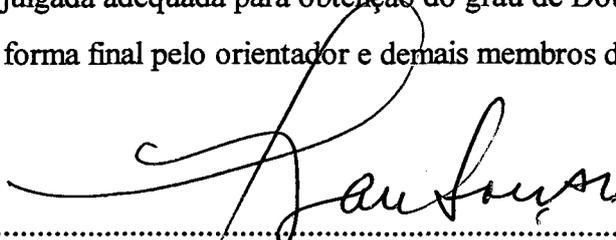
FLORIANÓPOLIS

2001.

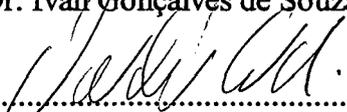
SISTEMA AUTOMÁTICO DE TITULAÇÃO BASEADO EM BOMBA
PERISTÁLTICA E DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA

EDGARD MOREIRA GANZAROLLI

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do grau de Doutor em Química e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

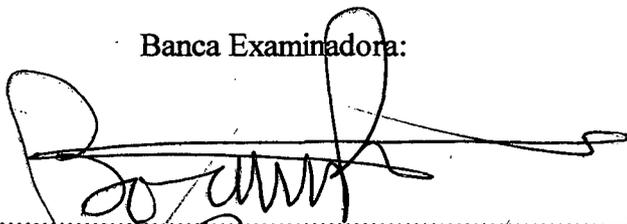


.....
Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza (Orientador - Química Analítica - UFSC)

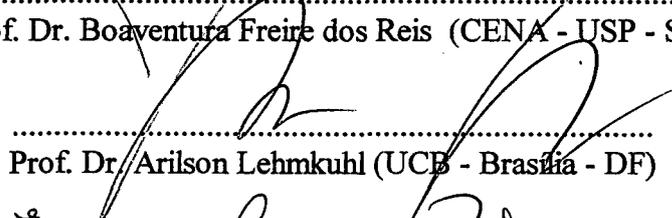


.....
Prof. Dr. Valdir Soldi (Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química - UFSC)

Banca Examinadora:



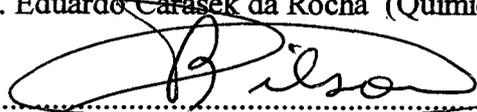
.....
Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis (CENA - USP - SP)



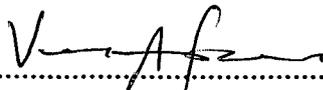
.....
Prof. Dr. Arilson Lehmkuhl (UCB - Brasília - DF)



.....
Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (Química Analítica - UFSC)



.....
Prof. Dr. Dilson Roque Zanette (Química Analítica - UFSC)



.....
Prof. Dr. Vera Lúcia A. F. Bascuñan (Química Analítica - UFSC)

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2001

A todos que buscam a verdade

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	3
2.1 VISÃO GERAL.....	3
2.2 COMPONENTES FÍSICOS DO SISTEMA (<i>HARDWARE</i>).....	4
2.2.1 Sistema de fluxos.....	4
2.2.2 Válvula solenóide de três vias.....	5
2.2.3 Mini-câmara de titulação e agitador magnético.....	6
2.2.4 Sistema de eletrodos.....	6
2.2.5 Potenciômetro, conversor A/D e computador.....	8
2.2.6 Amostrador automático.....	8
2.2.7 Interface de acionamento.....	10
2.2.8 Sensores de posição.....	11
2.2.9 Reagentes.....	13
2.3 MODO DE OPERAÇÃO.....	15
2.3.1 Processo geral de titulação.....	15
2.3.2 Programa de controle.....	16
2.3.3 Parâmetros operacionais.....	18
2.3.3.1 Parâmetros básicos.....	19
2.3.3.2 Parâmetros instrumentais.....	21
2.3.3.3 Parâmetros do amostrador.....	23
2.3.3.4 Parâmetros de processamento de dados.....	23
2.3.4 Operação da unidade demultiplexadora.....	26
2.3.5 Operação do amostrador automático.....	27
2.4 CÁLCULO DOS RESULTADOS.....	30
2.5 TITULAÇÕES.....	32
2.5.1 Titulações de desenvolvimento.....	32

2.5.2 Titulações de avaliação.....	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.1 VISÃO GERAL.....	34
3.2 PARÂMETROS BÁSICOS.....	35
3.2.1. Fator de correção de pontos (FC _{pts}).....	40
3.2.2. Algoritmo da curva-resposta.....	43
3.3 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS.....	46
3.4 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO.....	48
3.4.1 Filtragem digital.....	48
3.4.2 Número de vizinhança.....	53
3.5 TITULAÇÕES DE AVALIAÇÃO.....	53
3.5.1 Misturas ácidas.....	53
3.5.2 Titulações de precipitação.....	55
3.5.3 Titulações de óxido-redução.....	56
3.6 AMOSTRADOR AUTOMÁTICO.....	57
3.6.1 Determinação de tempos de limpeza.....	57
3.6.2 Contaminação inter-amostras.....	62
4. CONCLUSÕES.....	63
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
APÊNDICE.....	68

LISTA DE FIGURAS

1. Diagrama geral do sistema automático de titulação.....	3
2. Sistema de fluxos.....	4
3. Válvula solenóide de três vias.....	5
4. Linhas de fluxo da válvula solenóide.....	6
5. Corte vertical da mini-câmara com acessórios e dimensões básicas.....	7
6. Eletrodo de referência Ag/AgCl com dupla junção.....	7
7. Amostrador automático.....	9
8. Frasco de limpeza.....	10
9. Circuito eletrônico completo da interface de acionamento.....	12
10. Circuito do sensor de posição.....	13
11. Fluxograma simplificado do processo completo de titulação.....	15
12. Fluxograma simplificado do programa de controle.....	18
13. Esquema básico de um <i>flip-flop</i>	26
14. Esquema do SN74LS373 com 4 <i>flip-flops</i> representados.....	26
15. Seqüência de passos operacionais do amostrador automático.....	29
16. Curva primeira derivada de titulação hipotética.....	31
17. Erros percentuais vs. V_{TT}/V_{TA} em titulações experimentais.....	37
18. Erros percentuais vs. vazão do titulante em titulações experimentais.....	37
19. Erros percentuais vs. n_{pt} em titulações experimentais.....	38
20. Erros percentuais vs. V_{TT}/V_{TA} para titulações simuladas.....	39
21. Erros percentuais vs. número de pontos de atraso.....	39
22. Erros percentuais vs. n_{pt} para titulações simuladas.....	40
23. Fluxograma do algoritmo para determinação de R_{vazta} e FC_{pts}	41
24. Erros percentuais em função da razão V_{TT}/V_{TA}	42
25. Fluxograma do algoritmo para determinação dos coeficientes a e b	43
26. Sobreposição das curvas de titulação de HCl com NaOH.....	46
27. Curva de titulação sem filtragem digital.....	50
28. Detalhe do método de filtragem digital proposto.....	50
29. Variação de $n_{filt}\%$	51
30. Variação de $n_{media}\%$	52
31. Métodos de filtragem tradicionais e método de filtragem proposto.....	53

32. Sobreposição das curvas de titulação das misturas HCl+CH ₃ COOH.....	54
33. Sobreposição das curvas de primeira derivada das misturas HCl+CH ₃ COOH	54
34. Curvas de titulação dos íons Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻ (todos ≈ 0,001 mol L ⁻¹).....	56
35. Curva de titulação de Fe ²⁺ ≈ 0,01 mol L ⁻¹ com solução padrão de Cr ₂ O ₇ ²⁻	56
36. Sinal de absorvância em função do tempo para LCRA.....	58
37. Tempo de limpeza vs. vazão para LCRA.....	59
38. Absorvância vs. tempo para LAA.....	60
39. Tempo de limpeza vs. vazão para LAA.....	60
40. Absorvância da solução de limpeza em função do tempo para FL.....	61

LISTA DE TABELAS

1. Parâmetros operacionais básicos.....	19
2. Parâmetros operacionais instrumentais.....	21
3. Parâmetros operacionais do amostrador.....	23
4. Parâmetros operacionais de processamento.....	24
5. Sequência de passos de acionamento das bobinas do motor.....	27
6. PO utilizados para determinações das misturas ácidas HCl+CH ₃ COOH.....	33
7. PO utilizados para determinações de Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻	33
8. PO utilizados para determinações de Fe ²⁺ com solução padrão de Cr ₂ O ₇ ²⁻	33
9. PO utilizados nas titulações que demonstram os erros devido à variação da razão V_{TT}/V_{TA} , vazão do titulante e n_{pt}	37
10. PO utilizados para avaliação do FC_{pts}	42
11. PO das titulações de HCl nas diluições $V_{HCl}+V_{H_2O} = 1+0, 1+2, 1+5$ e $1+9$	44
12. Erros relativos nos resultados sem o uso da curva-resposta.....	45
13. Erros relativos nos resultados com o uso da curva-resposta.....	45
14. PO utilizados para avaliação da influência da variação de $DITA$ e vel_{BP} no desvio padrão relativo dos resultados.....	47
15. Influência da variação de $DITA$ e vel_{BP} sobre o RSD% dos resultados.....	47
16. PO utilizados em titulação para avaliação de ruídos.....	49
17. Erro% e desvio padrão relativo (RSD%, n=3) nos resultados das determinações de misturas ácidas com solução de NaOH 0,09609 mol L ⁻¹	55
18. PO utilizados para avaliação de contaminação inter-amostras.....	62
19 Concentrações de HCl em cada replicata e média, determinadas através de titulação com NaOH 0,1017 mol L ⁻¹	62

TERMOS E ABREVIATURAS

Os termos grifados possuem a mesma simbologia no código fonte do programa de controle.

ca = corrente alternada

cc = corrente contínua

Cesp(i%) = concentração da espécie (i%) em eqg L⁻¹

CI = circuito integrado

CLMC = ciclo de limpeza da mini-câmara

CNA = ciclo da nova amostra

Cp = concentração da amostra padronizada

CR = ciclo das replicatas

Ctit = concentração do titulante

di = diâmetro interno

DITA = diâmetro interno dos tubos de titulante e amostra

DISD = diâmetro interno dos tubos de diluente e dreno

FFT = fast Fourier transform

FLC = fator da linha de captação

FLR = fator da linha de retorno

FLA = fator da linha de adição

FCpts = fator de correção de pontos

IA = interface de acionamento

LAA = linha de adição da amostra

LBfinal = linha de base final

LBinicial = linha de base inicial

LCRA = linha de captação e retorno da amostra

LED = diodo emissor de luz

MBH = motor do braço horizontal

MBV = motor do braço vertical

MC = mini-câmara de titulação

MDA = motor do disco de amostras

nmax% = número de máximos (definidos pelo usuário)

npt = índice dos pontos adquiridos

NTmax% = número total de máximos (detectados pelo programa)

PC = microcomputador pessoal
PF = posição final do amostrador
PI = posição inicial do amostrador
PO = parâmetros operacionais
PP = posição padrão
PTFE = politetrafluorêtileno
rpm = rotações por minuto
RSD% = desvio padrão relativo em porcentagem
RTTAMax(i%) = razão entre o tempo do titulante e amostra no ponto de máximo (i%)
RTTA(i%) = razão entre o tempo do titulante e amostra para todos os pontos
Rvazta = razão entre as vazões do titulante e amostra
Rvolta = razão volumétrica entre titulante e amostra
SD = desvio padrão
TLLCRA = tempo para limpeza da linha de captação e retorno da amostra
TLLAA = tempo para limpeza da linha de adição da amostra
TLP = tempo para limpeza da ponteira de amostragem
TD = tempo do diluente
TT(pe) = tempo de adição de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência
TTA = tempo total da amostra
TTT = tempo total do titulante
xmax1(i%) = ponto de máximo da abscissa antes da correção
xmax2(j%) = ponto de máximo da abscissa corrigida
vazSD = vazão das linhas de diluente e dreno
vazTA = vazão das linhas de titulante e amostra
VAZTIT = vazão do titulante
VAZAMOS = vazão da amostra
velBP = velocidade da bomba peristáltica (rpm)
VD = volume do diluente
VM = velocidade dos motores (rpm)
vs = versus
VTA = volume total de amostra
VTT = volume total de titulante

RESUMO

O presente trabalho descreve um sistema automático de titulação que associa o método de fluxo contínuo ao método de batelada. Uma bomba peristáltica impulsiona soluções através de um sistema de fluxos, composto basicamente por 4 válvulas solenóides de três vias, uma mini-câmara de titulação e um amostrador automático. A mini-câmara é dotada de agitador magnético, par de eletrodos indicador/referência e saída para descarte. Todas as medidas volumétricas de soluções são feitas por base de tempo, ou seja, tempo de abertura da válvula de controle multiplicado pela vazão da respectiva linha de transporte. O amostrador automático possui capacidade para 15 amostras e trabalha em sincronismo com as válvulas solenóides, sendo todo o processo controlado via microcomputador através de um programa escrito na linguagem QuickBasic 4.5 (Microsoft). O sistema é capaz de determinar mistura de analitos que produzam pontos de inflexão distintos em sua curva de titulação. Sua performance foi avaliada através das titulações ácido-base usando-se como amostras HCl e CH₃COOH puros e em misturas e NaOH como titulante. Titulações de precipitação e óxido-redução também foram realizadas para demonstrar a flexibilidade do sistema. Para o primeiro tipo de titulação, utilizou-se eletrodo de vidro combinado como detector. Nas titulações de precipitação e óxido-redução, utilizou-se fios de prata e platina, como eletrodos indicadores, respectivamente e Ag/AgCl com dupla junção como referência para ambos. Titulações na faixa de 10⁻¹ a 10⁻³ mol L⁻¹ apresentaram resultados com RSD% (n=3) próximos de 0,2 %. A frequência analítica variou entre 24 e 18 determinações/hora.

palavras-chave: titulação potenciométrica; automação, método de fluxo.

ABSTRACT

The present work describes an automatic titration apparatus which join the continuous method and the batch method. A peristaltic pump push the solutions across a flow system composed basically by four three way solenoid valves, titration mini-vessel and autosampler. The mini-vessel contain a magnetic stirrer, potentiometric electrode pair and way out for waste. All volumetric measurements are time based, that is, time interval of open valve multiplied by flow rate of the solution in the respective transport tube. The autosampler hold fifteen samples flasks and work in synchronism with the solenoid valves under software control by QuickBasic 4.5 program (Microsoft). The system is able to solve analytes mixture which produce distinct inflexion point in its titration curve. The system performance was evaluated from acid-base titrations using samples of HCl and CH₃COOH pure and/or mixtures and NaOH as titrant. Precipitation and redox titrations was also realized for system flexibility evaluation. A glass combined electrode was employed as detector in acid-base titrations. For precipitation and redox titrations, silver and platinum wires were employed as indicator electrodes, respectively. In the two formers, a laboratory-made Ag/AgCl double junction electrode was the reference. Relative standard deviations (n-3) for titrations over the concentration range from 10⁻¹ to 10⁻³ mol L⁻¹ were about 0.2 %. The analytical speed was from 24 to 18 samples per hour.

Keywords: potentiometric titration; automation; flow method.

1. INTRODUÇÃO

Os esforços em direção à automação de metodologias analíticas têm proporcionado o aparecimento de diversas propostas de analisadores automáticos. Entre os principais fatores que contribuíram para isto, pode-se citar a necessidade de rápido monitoramento de processos industriais e a crescente demanda exigida de muitos tipos de laboratórios de análises [1].

A automação dos métodos titulométricos tem sido um objetivo perseguido por pesquisadores em todo mundo desde o início do século passado. Uma prova disto, é o titulador automático apresentado por ZIEGEL [2] em 1914, o qual era capaz de realizar uma titulação completa a partir da colocação da amostra no frasco de titulação.

Os primeiros modelos destes sistemas possuíam uma configuração similar ao método tradicional, onde o titulante é dispensado a partir de uma bureta sobre um frasco contendo a amostra. Suas principais diferenças estavam relacionadas com o sistema de detecção e a espécie química determinada. Assim, o titulador proposto por MÜLLER e PARTRIDGE [3] em 1928 possuía detecção fotométrica enquanto o proposto por SHENK e FENWICK [4] em 1935, detecção potenciométrica.

Um sistema onde o titulante era adicionado a partir de uma seringa hipodérmica acionada por um motor elétrico, foi proposto em por LINGANE [5] em 1948. Este foi um dos primeiros sistemas onde a propulsão do titulante não dependia mais da força gravitacional, contudo a colocação da amostra ainda era realizada manualmente.

A idéia de continuidade, sempre presente nos processos automáticos, levou ao desenvolvimento de diversos modelos de tituladores em fluxo contínuo. Uma característica comum nestes aparelhos, é a confluência entre as linhas de fluxo do titulante e amostra. Um dos primeiros tituladores deste tipo, destinava-se à determinação de mercaptanas em gasolina e foi proposto por HALLIKAINEN e POMPEO [6] em 1952. Em 1966, BLAEDEL e LAESIG [7] apresentaram um modelo onde uma bomba peristáltica bombeava a amostra a uma vazão constante, enquanto a vazão do titulante era variada de forma linear. Este titulador possuía detecção potenciométrica e traçava uma curva de titulação similar à do método tradicional. Um sistema de titulação, que empregava uma câmara de mistura para gerar um gradiente linear na concentração do titulante, foi proposto em 1967 por FLET e HO [8]. Uma outra forma de gerar um gradiente de concentração na linha do titulante, é através da geração coulométrica deste reagente. O grupo de pesquisadores liderado por PUNGOR, apresentou as primeiras propostas destes equipamentos [9, 10, 11].

Em 1977, RUZICKA e HANSEN [12] apresentaram um procedimento de titulação que empregava o sistema FIA (do inglês: *Flow Injection Analysis*), sendo este baseado no método da curva de calibração feita com soluções padrão do analito. Este fato, levou alguns autores [13, 14, 15] a considerar este processo como uma pseudo-titulação, pois a titulação verdadeira é um método absoluto, onde a concentração do analito é determinada a partir da quantidade de uma solução titulante necessária para reagir estequiometricamente com este analito em solução.

O advento dos microcomputadores na década de 80, promoveu um grande impulso na área de automação analítica e os métodos titulométricos figuram entre aqueles beneficiados com este equipamento. A partir desta data, diversos sistemas de titulação controlados por computador foram propostos [16, 17] e atualmente quase todo tipo de automação analítica encontra-se associado ao microcomputador.

A propulsão das soluções nos sistemas de fluxo ou por injeção em fluxo pode ser feita de diversas maneiras, tais como: força gravitacional, bomba de seringa, bomba peristáltica, entre outras. Entre estas, a bomba peristáltica é uma das mais empregadas, devido principalmente, à sua versatilidade. Seu maior inconveniente, é a falta de precisão nos resultados devido à deterioração dos tubos de bombeamento. Sistemas de titulação construídos com este dispositivo, geralmente necessitam de freqüentes calibrações [18] ou o emprego alternativas como uma dupla titulação proposta por YARNITZKY *et al.* [19, 20].

Uma diferença observada entre as propostas mais recentes de sistemas de titulação, tem sido a maneira pela qual é promovida a mistura entre o titulante e amostra, ou seja, em fluxo ou em batelada. A primeira é mais utilizada em sistemas experimentais e a segunda em sistemas de titulação comerciais. Este trabalho descreve um modelo de titulador que associa características destas duas linhas de desenvolvimento, e desta forma, pretende aliar as vantagens de ambas. Seu principal objetivo é a automação do processo de titulação, tendo em vista a redução do tempo de análise, consumo de reagentes, custos operacionais e também produzir uma melhoria na precisão e exatidão dos resultados. O sistema proposto não se restringe à automação das titulações individuais, sendo também capaz da troca automática de amostras.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 VISÃO GERAL

O diagrama da Figura 1 representa os módulos básicos que formam o sistema proposto. Este sistema é controlado via computador através de um programa escrito na linguagem Quick Basic 4.5 (Microsoft, USA). O computador atua como centro de controle, recebendo sinais e enviando comandos de acionamento a partir de parâmetros pré-definidos no programa ou definidos pelo usuário. A entrada de sinais acontece a partir do detector potenciométrico e sensores ópticos de posição presentes no amostrador. O detector é composto por um par de eletrodos indicador/referência apropriado para cada tipo de titulação. O potenciômetro tem por finalidade diminuir a impedância do sinal analógico do detector antes de sua digitalização, realizada pelo conversor A/D. A leitura dos sensores de posição é feita diretamente a partir dos *bits* de entrada de sinais da porta paralela do computador (LPT1). A saída de sinais é feita pelos *bits* de dados da porta paralela via interface de acionamento (IA). Este dispositivo é responsável pelo acionamento das válvulas do sistema de fluxos e também dos motores de passo do amostrador automático.

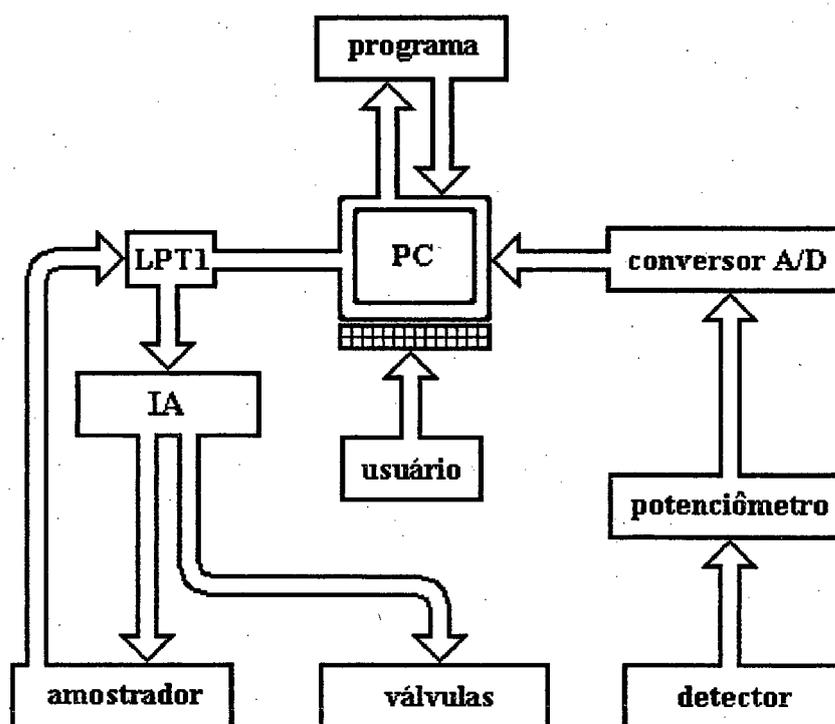


Figura 1. Diagrama geral do sistema automático de titulação. PC = microcomputador; IA = interface de acionamento e LPT1 = porta paralela.

2.2 COMPONENTES FÍSICOS DO SISTEMA (*HARDWARE*)

2.2.1 Sistema de fluxos

O sistema de fluxos representado na Figura 2, é composto por quatro válvulas solenóides de três vias (V1 - V4) (Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, USA), quatro tubos de bombeamento de Tygon[®] (Cole-Parmer), tubos de polietileno com d.i. = 0,8 mm, mini-câmara de PTFE (MC) com volume interno de 8 mL (*laboratory-made*), bomba peristáltica de quatro canais modelo REGLO MINIPLUS (Ismatec, Glattbrugg, Switzerland), agitador magnético, (AM) (*laboratory-made*) e sistema de eletrodos indicador/referência (E). Os tubos de bombeamento utilizados nas linhas de diluente e dreno possuem o mesmo diâmetro interno, igual a 2,79 mm. Os tubos de bombeamento das linhas de titulante e amostra também possuem o mesmo diâmetro interno, podendo ser utilizados os valores de 0,19; 0,25; 0,38; 0,44; 0,51; 0,64; 0,76; 0,89; 1,02; 1,14; 1,30; 1,42; 1,52; 1,65; 1,85; 2,06; 2,29 e 2,57 mm.

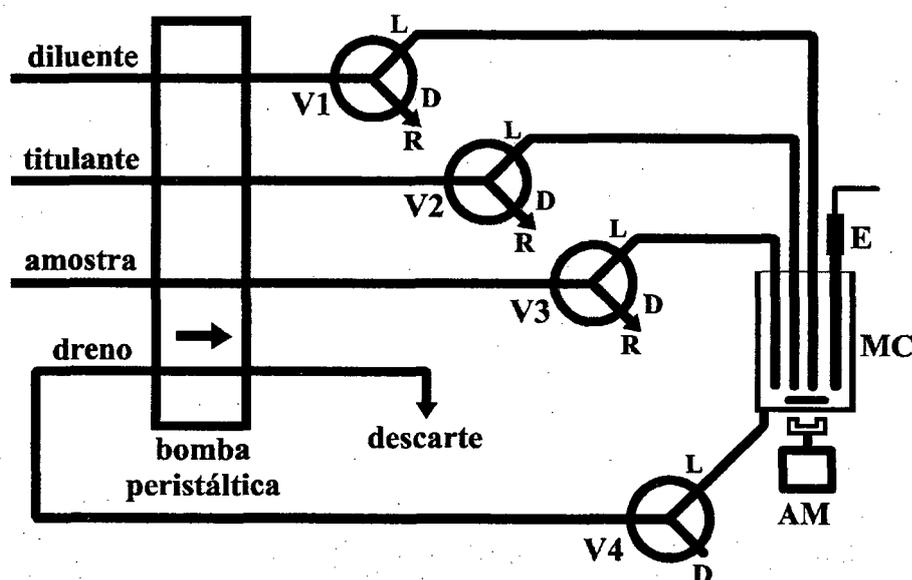


Figura 2. Sistema de fluxos. AM = agitador magnético; D = posição desligada; E = sistema de eletrodos indicador/referência; L = posição ligada; MC = mini-câmara; R = retorno de fluxo; V1 - V4 = válvulas solenóides de três vias.

2.2.2 Válvula solenóide de três vias

Esta válvula possui dois canais que podem ser conectados de forma independente a um canal comum, através da ativação ou desativação de uma bobina solenóide que faz parte do

dispositivo. Neste trabalho, o canal comum foi utilizado como entrada e os dois canais independentes como saídas (exceto para V4), permitindo assim, a seleção de duas direções distintas para o fluxo de solução. A Figura 3 apresenta dois cortes verticais passando pelo centro da válvula, representando as condições *desligada* (A) e *ligada* (B), e um esquema das posições internas dos canais em vista superior (C). Nos cortes verticais, os dois canais de saída (D e L) estão representados com os eixos situados no mesmo plano de corte do canal de entrada (E). Isto é um recurso gráfico para facilitar a visualização, pois fisicamente os dois canais de saída são perpendiculares ao canal de entrada e opostos entre si, conforme mostra a Figura 3-C.

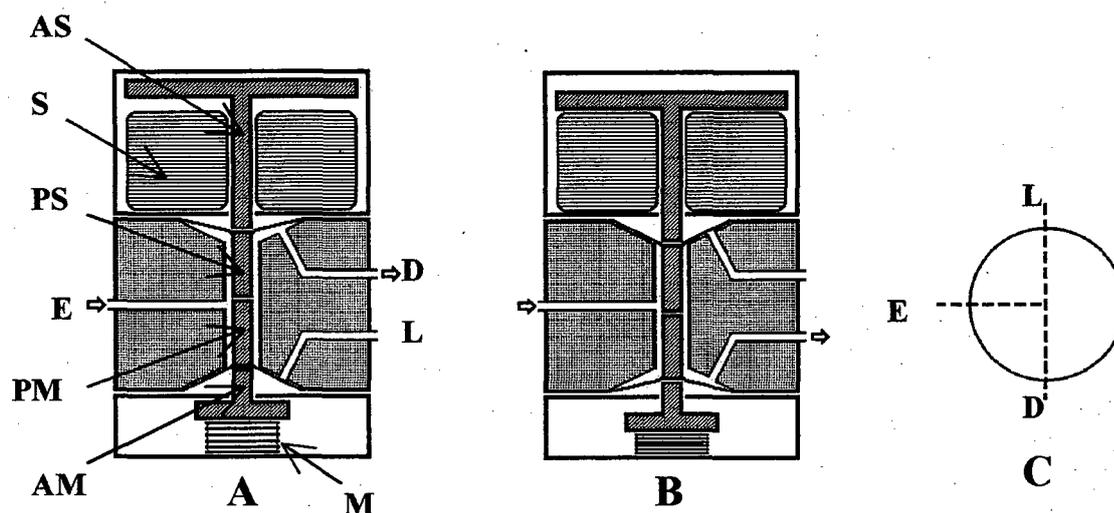


Figura 3. Válvula solenóide de três vias. (A) válvula desligada. (B) válvula ligada. (C) posição dos canais em vista superior. AM = ariete da mola; AS = ariete do solenóide; D = saída desligada; E = entrada; L = saída ligada; M = mola; PM = pino da mola; PS = pino do solenóide; S = bobina solenóide.

Seu funcionamento está baseado no movimento vertical de duas peças de Teflon[®], denominadas: pino da mola, (PM) e pino do solenóide, (PS). Estes pinos possuem movimento na direção vertical. Em estado desligado (A), a mola M pressiona o ariete da mola (AM), o qual empurra os pinos para cima. Isto provoca o fechamento do canal L e a abertura do canal D (Figura 3-A). Em estado ligado (B), o solenóide S pressiona o ariete do solenóide (AS), e este empurra os pinos para baixo, provocando a abertura do canal L e o fechamento do canal D (Figura 3-B). O solenóide possui força suficiente para vencer a pressão exercida pela mola.

A configuração de operação desta válvula permitiu a distinção de três linhas de fluxo de solução. As linhas conectadas aos canais de *entrada*, *saida desligada* e *saida ligada* foram definidas como, *linha de captação* (LC), *linha de retorno* (LR) e *linha de adição* (LA), respectivamente (Figura 4). A definição destes três tipos de linhas de fluxo foi necessária para explicar o funcionamento do amostrador automático.

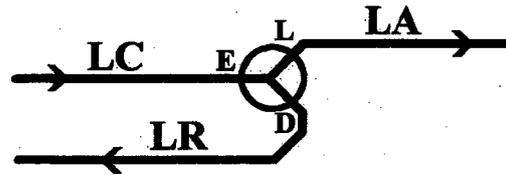


Figura 4. Linhas de fluxo da válvula solenóide. LC = linha de captação; LR = linha de retorno; LA = linha de adição; E = entrada; L = saída ligada; D = saída desligada.

2.2.3 Mini-câmara de titulação e agitador magnético

Um corte vertical da mini-câmara de titulação com suas principais dimensões e acessórios é mostrado na Figura 5. Esta foi confeccionada a partir de um bloco único de PTFE e possui um volume interno de 8 mL. Nela estão instalados o sistema de eletrodos (indicador e referência), tubos de adição dos reagentes e sistema de agitação magnética. A barra magnética de agitação foi construída a partir de um fragmento de agulha de costura de 5 mm de comprimento encapsulado com PTFE. O agitador magnético foi confeccionado com um pequeno imã permanente (10 x 10 x 5 mm) adaptado a um motor de 12 volts cc (National Components), recuperado de toca-fitas danificado.

2.2.4 Sistema de eletrodos

O sistema de detecção potenciométrica utilizado, consta basicamente do par de eletrodos indicador/referência apropriado para cada tipo específico de titulação realizada.

Para as titulações ácido-base este par foi composto de um mini eletrodo de vidro comercial combinado com referência Ag/AgCl (Sensotec, Inc., Columbus, Ohio, USA). Para as titulações de precipitação e óxido-redução utilizou-se eletrodos indicadores de prata e platina, respectivamente. Nestes dois últimos casos, utilizou-se como referência um eletrodo de Ag/AgCl com dupla junção. O eletrodo de referência com dupla junção foi confeccionado a partir do tubo de polietileno utilizado como depósito de tinta em canetas esferográficas comuns (d.i. = 2 mm) e um fio de Ag/AgCl recuperado de um eletrodo combinado de vidro quebrado. Para sua montagem utilizou-se dois tubos de Tygon® com

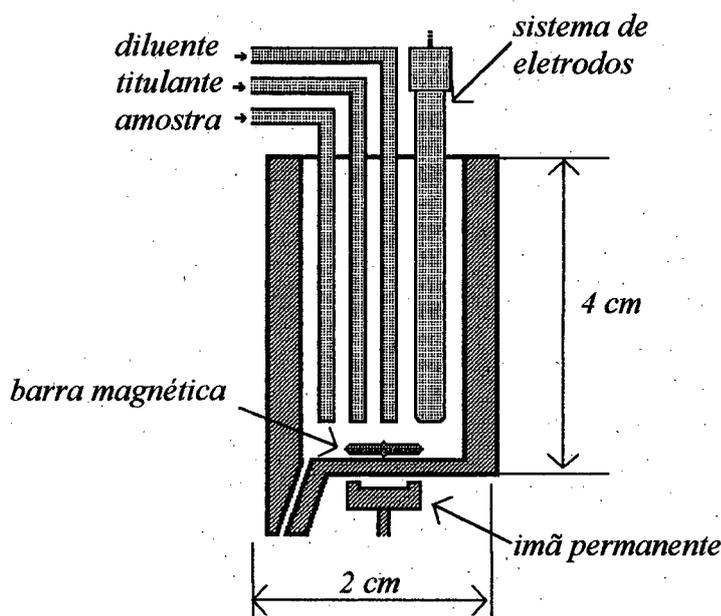


Figura 5. Corte vertical da mini-câmara com acessórios e dimensões básicas.

d.i. = 0,44 mm e d.i. = 2,06 mm instalados na extremidade inferior do tubo de polietileno conforme mostra a Figura 6. Utilizou-se tampões de algodão para separar as respectivas soluções internas do eletrodo. O eletrólito intermediário, entre a solução de referência (KCl saturado) e o meio titulante, foi solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . A extremidade superior do eletrodo foi fechada com filme plástico flexível (Parafilm®).

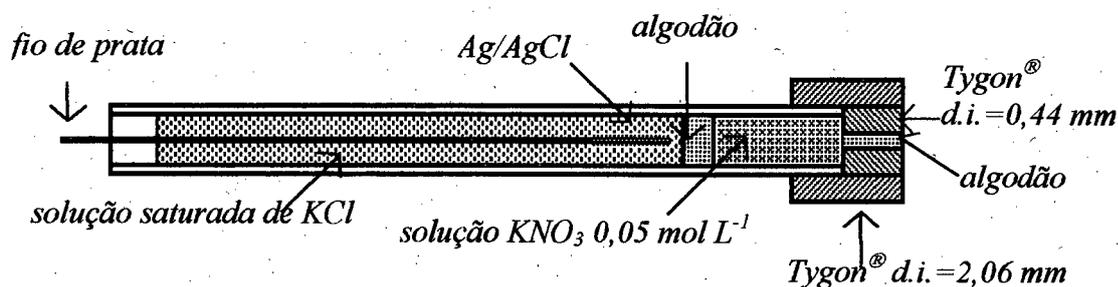


Figura 6. Eletrodo de referência Ag/AgCl com dupla junção.

Os eletrodos de prata e platina foram confeccionados com um fio de cada metal medindo 2 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro. Estes fios foram soldados em um cabo coaxial e encapsulados com o mesmo tipo de tubo de polietileno utilizado para o eletrodo de referência.

2.2.5 Potenciômetro, conversor A/D e computador

O potenciômetro (Mettler Toledo, Switzerland) foi utilizado como dispositivo para leitura de sinais provenientes do sistema de eletrodos. Isto é sempre necessário quando se utiliza eletrodos com elevada impedância como o eletrodo de membrana de vidro empregado nas titulações ácido-base.

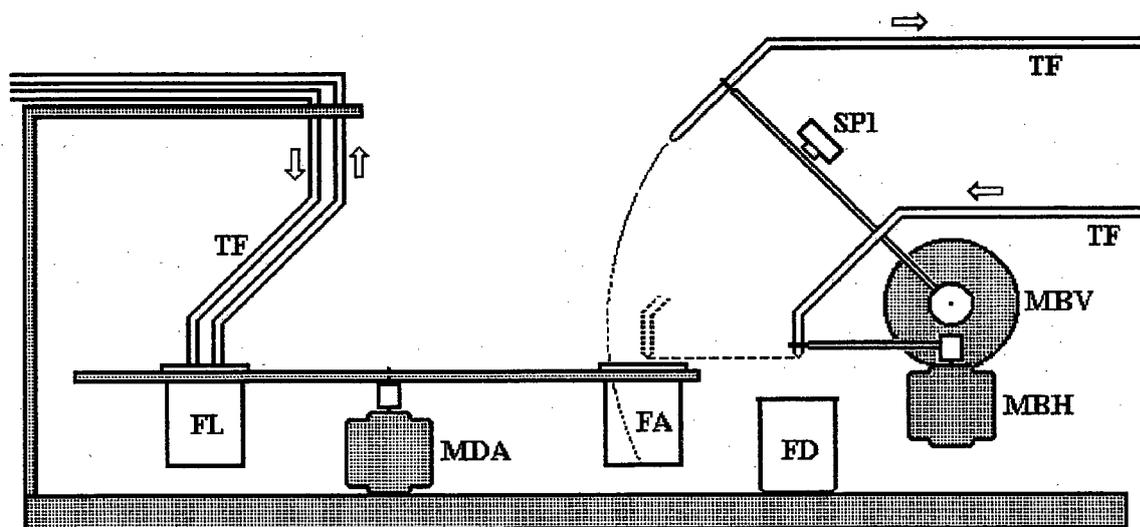
Para a conversão analógico/digital utilizou-se a placa conversora com resolução de 12 bits MQI 12/8PCC (Microquímica Ind. Com. Ltda, Florianópolis, SC, Brasil) [21]. Esta placa contém um conversor por aproximações sucessivas, o qual possibilita um pequeno tempo de conversão (15 μ s) necessário para aquisição de dados em sistemas dinâmicos.

O computador utilizado foi um PC/AT Pentium[®] 100 MHz, IBM compatível com *hard disk* de 150 Mb, *flopy disk* 3,1/4", teclado padrão e monitor SVGA colorido.

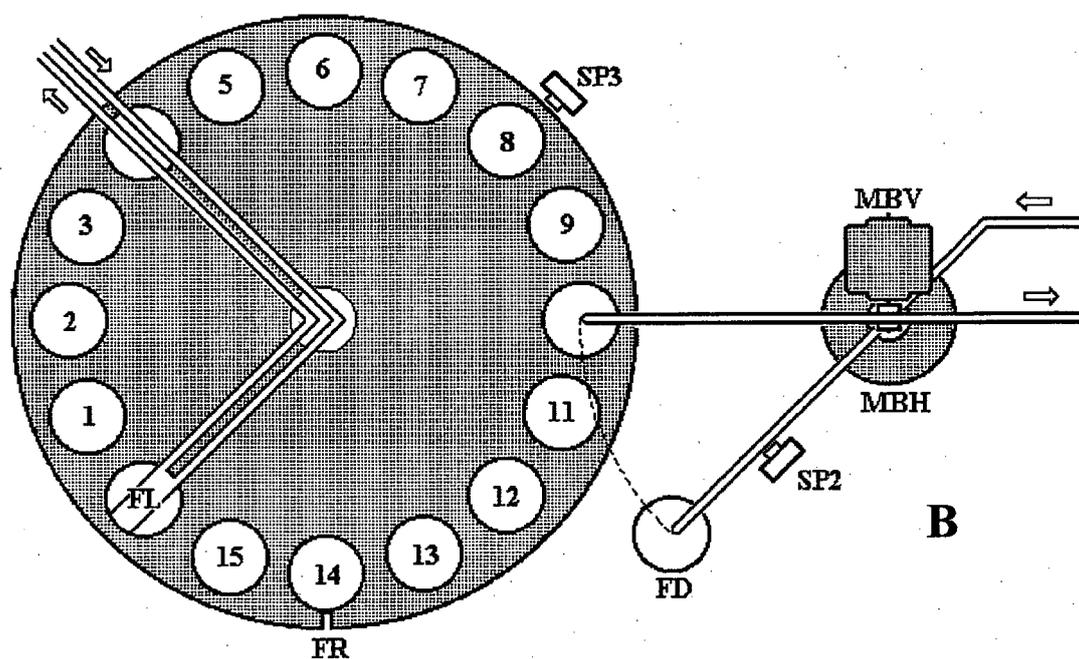
2.2.6 Amostrador automático

Como o próprio nome já sugere, este dispositivo possui a finalidade de efetuar automaticamente a troca de amostras durante a operação do sistema. A Figura 7 apresenta sua vista lateral (A) e sua vista superior (B).

O amostrador é composto basicamente de um disco giratório de alumínio, três motores de passo controlados por computador e três sensores ópticos de posição. O disco giratório contém 15 frascos de PTFE para as amostras (1-15) e um frasco especial de limpeza (FL) feito de resina poliéster. O frasco de limpeza, representado em vista superior e corte longitudinal na Figura 8, possui uma cavidade em formato de cunha e dois orifícios para circulação de água, sendo o inferior utilizado para entrada e o superior para a saída. Esta circulação de água pelo frasco de limpeza é realizada com auxílio de dois tubos flexíveis, (TF) de borracha de silicone com d.i. = 1,5 mm (Figura 7) e uma segunda bomba peristáltica com velocidade fixa de 24 rpm. Um tubo de Tygon[®] com d.i. = 0,64 mm é utilizado para propulsão e outro com d.i. = 0,76 mm para sucção da água, resultando em vazões de 0,74 e 0,99 mL min⁻¹, respectivamente. A maior vazão da sucção visa impossibilitar o transbordamento do frasco de limpeza.



A



B

Figura 7. Amostrador automático. (A) vista lateral. (B) vista superior. FA = frasco de amostra; FD = frasco de descarte; FL = frasco de limpeza; FR = fenda de referência; MBV = motor do braço vertical; MBH = motor do braço horizontal; MDA = motor do disco de amostras; SP1, SP2 e SP3 = sensores de posição; TF = tubos flexíveis.

Os motores de passo são todos de 200 passos/volta, sendo que este número foi dobrado para 400 passos/volta via *software* conforme descrito na página 27. Estes motores foram recuperados de *flop disks* 5,1/4" danificados. O motor do braço vertical (MBV), motor do braço horizontal (MBH) e motor do disco da amostra (MDA), controlam respectivamente, o braço de amostragem, o braço de retorno da amostra e o disco giratório de amostras. As posições de referência de cada motor (MBV, MBH e MDA) são definidas por sensores ópticos de posição (SP1, SP2 e SP3, respectivamente). Assim sendo, o sensor SP1 indica até que altura deve ser elevada a ponteira de amostragem controlada pelo MBV. O sensor SP2 define a posição do braço horizontal onde a ponteira de retorno da amostra fica posicionada sobre o frasco de descarte, (FD). O sensor SP3 define a posição de referência do disco giratório, a qual coincide com o posicionamento do frasco de limpeza sob a ponteira de amostragem. Esta posição é obtida quando a fenda de referência, (FR) coincide com o sensor SP3.

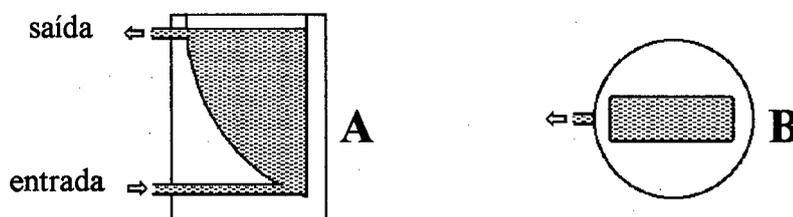


Figura 8. Frasco de limpeza. (A) corte longitudinal passando pelo centro. (B) vista superior.

2.2.7 Interface de acionamento

Esta interface foi utilizada para o acionamento das válvulas solenóides e motores de passo do amostrador automático a partir da porta paralela do computador (LPT 1), sob o comando do programa de controle. Além disto, ao ser acionada, coloca em funcionamento o agitador magnético.

A Figura 9 apresenta o esquema eletrônico completo da interface, sendo seu circuito impresso confeccionado a partir de uma placa dupla face, de acordo com o procedimento recomendado por BRAGA [22]. Na sua montagem utilizou-se componentes eletrônicos discretos e circuitos integrados.

Seus módulos básicos são: uma fonte de tensão estabilizada com saídas de +12 e +5 volts, uma unidade demultiplexadora capaz de oferecer uma saída com 16 *bits* e um setor

de potência, baseado no circuito integrado ULN2003A (SGS-Thomson Microelectronics, Italy).

A fonte estabilizada teve como base os circuitos integrados LM7812 (CI1) e LM7805 (CI2). O primeiro forneceu a tensão de +12 volts necessária para alimentação dos sensores ópticos e sistema de potência. A tensão de +5 volts fornecida pelo CI2 foi utilizada na alimentação do sistema demultiplexador. Estes dois integrados, capazes de drenar corrente máxima de 1 A, foram instalados em dissipador de calor externo.

A unidade demultiplexadora é responsável pela saída de 16 *bits* a partir dos 8 *bits* de dados da porta paralela do computador. Esta unidade foi feita utilizando-se quatro circuitos integrados SN74LS373 (Texas Instruments Co., Dallas, Texas, USA) denominados CI3-CI6 na Figura 9. Cada integrado deste tipo possui oito *flip-flops* tipo D, dos quais utilizou-se apenas quatro [23]. Dos 8 *bits* de dados da porta paralela, utilizou-se os quatro menos significativos, correspondentes aos pinos 2 a 5 do conector Anphenol 36 vias, para os sinais de acionamento. Os quatro *bits* mais significativos (pinos de 6 a 9 do Anphenol 36 vias) foram utilizados para os respectivos sinais de controle dos quatro integrados SN74LS373, feitos através do pino 11 (*enable*). Desta forma, foi possível utilizar os quatro *bits* de acionamento de forma seqüencial nos quatro integrados, obtendo-se um total de 16 *bits* de acionamento ($4 \times 4=16$). Estes 16 *bits* foram usados como sinal de entrada nos três integrados de potência CI7, CI8 e CI9, responsáveis pelo acionamento direto das cargas indutivas, ou seja, as bobinas das válvulas e as bobinas internas dos motores de passo.

2.2.8 Sensores de posição

Estes sensores, cujo circuito encontra-se representado na Figura 10, são capazes de monitorar a posição de determinado dispositivo a partir da interrupção ou incidência de radiação na base de um fototransistor (T1). No caso dos sensores SP1 e SP2, o acionamento é feito pela interrupção da radiação no fototransistor, visto que, a posição de incidência é a condição operacional mais freqüente. Esta interrupção acontece quando um dos braços (vertical ou horizontal) cruza o feixe de radiação infravermelha emitida pelo LED (L). No caso do SP3 o acionamento é feito pela incidência, já que seu fototransistor fica a maior parte do tempo sem receber radiação, pois o disco de amostras possui uma única fenda para posição de referência. Em qualquer um dos casos, o sinal do fototransistor é enviado à base de um transistor de junção bipolar npn BC547 (T2).

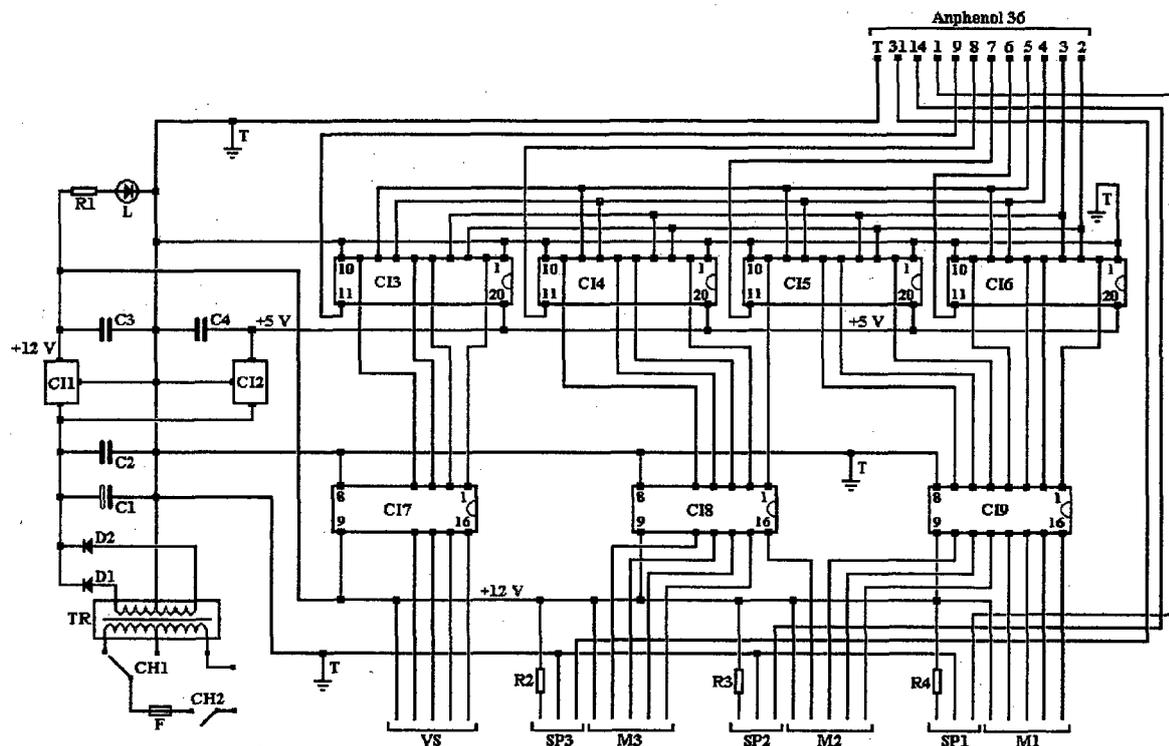


Figura 9. Circuito eletrônico completo da interface de acionamento. CH1 = chave seletora 110/220 V; CH2 = chave liga/desliga; C1 = capacitor eletrolítico 2200 $\mu\text{F}/40\text{ V}$; C2 = capacitor de poliéster 0,33 $\mu\text{F}/40\text{ V}$; C3 e C4 = capacitores de poliéster 0,1 $\mu\text{F}/40\text{ V}$; CI1 = circuito integrado LM7812; CI2 = circuito integrado LM7805; CI3, CI4, CI5 e CI6 = circuitos integrados SN74LS373; CI7, CI8 e CI9 = circuitos integrados ULN2003; D1 e D2 = diodos retificadores 1N4007; F = fusível 2 A; L = LED vermelho; R = resistor 670 Ω , 1/4 W; M1, M2 e M3 = motores de passo; SP1, SP2 e SP3 = sensores eletrônicos de posição; TR = transformador com entrada 110/220 V ac, saída 16+16 cc, 2A; T = conexão terra; VS = válvulas solenóides.

O sinal de saída do sensor é lido pelo computador no coletor deste transistor. Deve-se lembrar, que em condição de não-aterramento, os pinos de entrada da porta paralela apresentam nível lógico alto e um sinal positivo na base de T2 produz seu aterramento. No computador utilizado, os pinos de números 1, 14 e 31 do conector *Anphenol* 32 vias foram os pinos de entrada, os quais foram lidos no endereço 980 (decimal). O LED de infravermelho (L) e o fototransistor(T1) utilizados no circuito sensor foram recuperados de um *mouse* danificado.

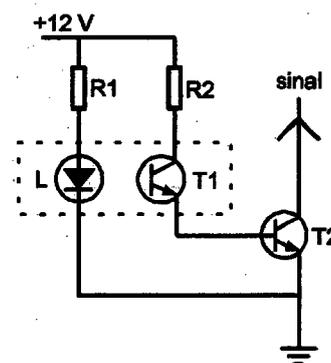


Figura 10. Circuito do sensor de posição. L = LED infravermelho; R1 = resistor 1,5 k Ω /0,5 W; R2 = resistor 47 k Ω , 1/2 W; T1 = fototransistor; T2 = transistor npn BC547.

2.2.9 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água destilada.

Nas titulações ácido-base, empregou-se como titulante soluções de hidróxido de sódio em diversas concentrações, preparadas em água destilada previamente fervida. Utilizou-se uma solução de NaOH $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada com ftalato ácido de potássio de acordo com o procedimento recomendado nos livros-texto de química analítica [24], como solução de partida para preparação das soluções mais diluídas. As diluições foram realizadas após a padronização utilizando-se vidraria volumétrica de precisão. Como amostras (ou titulado), empregou-se os ácidos clorídrico e acético em soluções puras e também em misturas binárias, nas concentrações e razões molares indicadas no texto.

Nas titulações de precipitação, empregou-se como titulante solução padrão de AgNO₃ $\approx 0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi obtida a partir da diluição quantitativa de solução 0,1 mol L⁻¹, preparada a partir do sal puro e seco, seguindo-se o procedimento tradicional recomendado [25]. A solução foi armazenada em recipiente de polietileno recoberto com folha de alumínio para evitar exposição à luz. Como amostras, utilizou-se soluções de cloreto de sódio, brometo de sódio e iodeto de potássio, todas na concentração aproximada de 0,001 mol L⁻¹.

Para as titulações de óxido-redução utilizou-se como titulante solução padrão de dicromato de potássio na concentração de $\approx 0,0017 \text{ mol L}^{-1}$ ($\approx 0,01 \text{ eqg L}^{-1}$). Como titulado utilizou-se solução de Fe^{2+} $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ preparadas pela redução do Fe^{3+} com SnCl_2 15% m/v e posterior adição de HgCl_2 5 % m/v. Utilizou-se o sal, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ para o preparo da solução de Fe^{3+} . Todas as soluções foram preparadas segundo o procedimento recomendado por BACCAN *et al.* [24].

Para o estudo dos tempos de limpeza no amostrador automático utilizou-se solução *contaminante* de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo alaranjado de metila 0,05% m/v preparada na proporção de 16 gotas do corante para 100 mL do ácido. Como solução de *limpeza* utilizou-se HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.3 MODO DE OPERAÇÃO

2.3.1 Processo geral de titulação

O fluxograma apresentado na Figura 11 ilustra o processo completo de operação do sistema com suas respectivas etapas operacionais. Durante este processo, o amostrador trabalha em sincronismo com o sistema de válvulas. A explicação seguinte, pode ser acompanhada utilizando-se as Figuras 2 e 11.

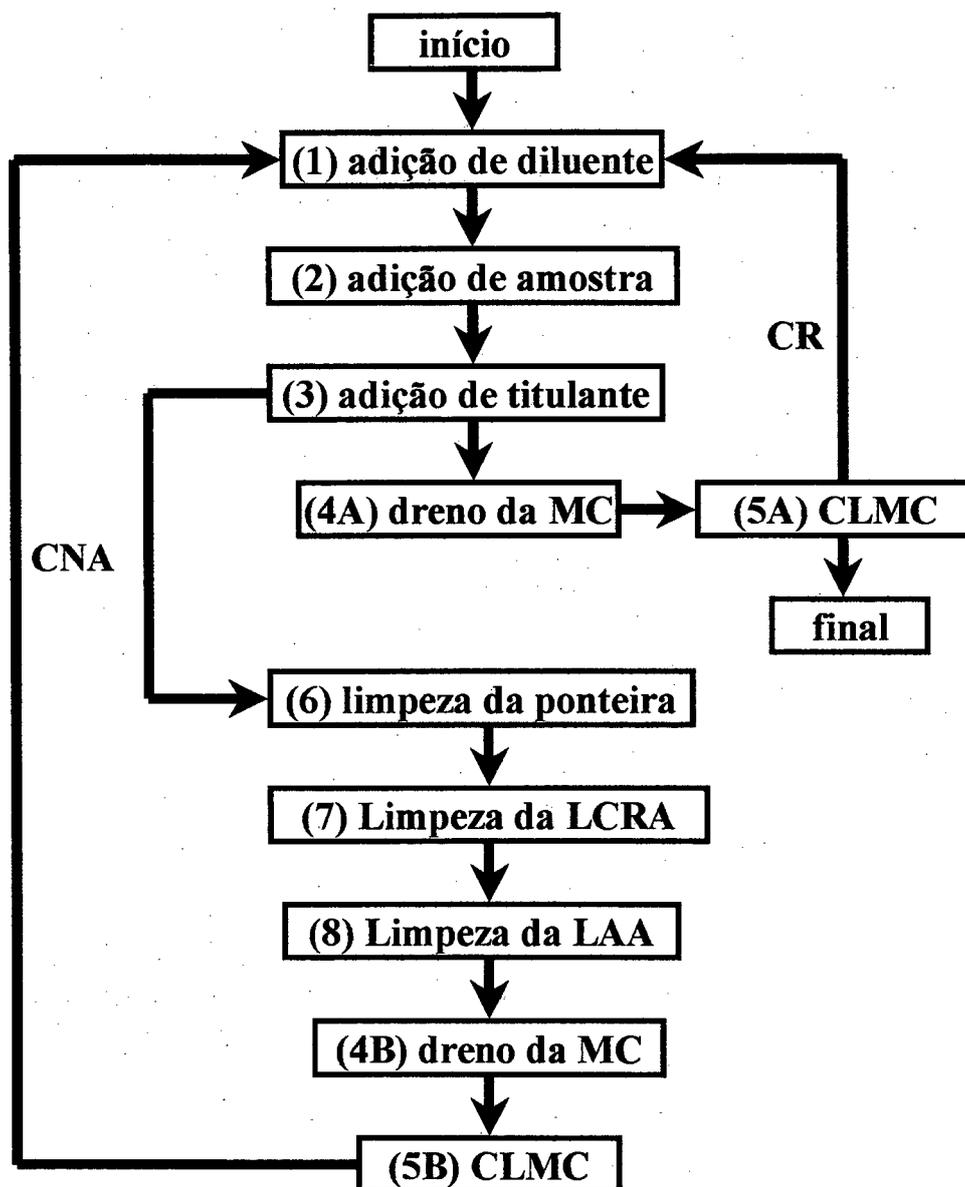


Figura 11. Fluxograma simplificado do processo completo de titulação.

O processo pode ser iniciado pela adição direta da amostra (etapa 2), ou pela adição prévia de diluente (etapa 1). A adição do diluente acontece quando o volume de amostra é inferior a 1,2 mL. Na etapa 3 é feita a adição contínua do titulante, podendo-se acompanhar o

desenvolvimento da titulação através de sua curva, *potencial vs. razão volumétrica titulante/amostra*, a qual é apresentada em tempo real na tela do computador. As adições de diluente, titulante e amostra são feitas pelo acionamento de V1, V2 e V3, respectivamente. Quando não ocorre a troca de amostra, a etapa seguinte consiste na drenagem da mini-câmara feita com o acionamento de V4 (etapa 4A). A etapa 5A, denominada ciclo de limpeza da mini-câmara (CLMC), é realizada através do acionamento sincronizado das válvulas V1 (diluente) e V4 (drenagem). Após isto, uma nova titulação pode ser realizada fechando-se o ciclo das replicatas (CR) ou então finalizado.

Quando ocorre a troca de amostra, entra em funcionamento o ciclo de nova amostra (CNA), sendo que as duas primeiras etapas deste ciclo (6 e 7), são realizadas pelo amostrador automático. Estas etapas, limpeza da ponteira de amostragem e limpeza das linhas de captação e retorno da amostra (LLCRA), são descritas em detalhes na secção 2.3.4, relativa ao amostrador automático.

A linha de adição da amostra (LAA) corresponde ao setor de tubo compreendido entre a saída L da válvula V3 e o ponto onde a solução é dispensada dentro da mini-câmara. A limpeza desta linha é feita com a própria amostra, através do acionamento de V3 durante um certo intervalo de tempo (etapa 8). Assim como no caso das linhas de captação e retorno, este intervalo de tempo é função da vazão da amostra, sendo definido automaticamente pelo programa de controle. Deve-se observar, que o resíduo da amostra anterior lançado dentro da mini-câmara não prejudica o processo, pois neste momento a mini-câmara já contém o resíduo da titulação anterior e portanto deve ser submetida às etapas de drenagem e limpeza, 4B e 5B, respectivamente. Terminadas estas etapas, o processo pode ser reiniciado fechando-se o ciclo da nova amostra (CNA).

O sistema pode operar em modo automático ou semi-automático. Quando o processo é executado no modo automático, tanto o CR como o CNA são fechados, e o sistema executa todo o programa pré-estabelecido sem a necessidade da intervenção do operador. Já no modo semi-automático, o CR e o CNA são abertos e o processo é interrompido após a etapa 3 para que o usuário decida sobre a gravação do resultado e/ou alterações nos parâmetros operacionais.

2.3.2 Programa de controle

O processo de titulação como descrito no item anterior, pode parecer mais simples do que acontece na realidade. Isto porque, não foram descritos os algoritmos executados pelo programa durante as diversas etapas da titulação. A apresentação do programa completo em

um único fluxograma se tornaria pouco didático devido à sua complexidade. Assim sendo, os algoritmos que formam o programa são apresentados de forma gradual durante o decorrer do texto. Sempre que necessário, são feitas referências ao programa de controle, cujo código fonte encontra-se no Apêndice.

Este programa foi desenvolvido considerando-se como metas principais três fatores: simplicidade operacional para o usuário, flexibilidade para uso nos diversos tipos de titulações potenciométricas e atuação em sistemas dinâmicos.

A simplicidade operacional visa facilitar sua operação por usuários de qualquer área da química, não se restringindo portanto, aos especialistas em automação.

A flexibilidade para uso, visa principalmente sua possibilidade de controle dos vários tipos de titulações potenciométricas, tais como: ácido-base, precipitação, óxido-redução e complexação. Para isto faz-se necessária apenas a troca do sistema de eletrodos utilizado na detecção. Esta flexibilidade também abrange fatores como: ampla faixa de concentração dos reagentes (titulante e amostra) e titulação de misturas de espécies químicas.

O sistema dinâmico ocorre devido ao processo de adição contínua do titulante. Esta característica faz com que a condição físico-química de equilíbrio termodinâmico nos eletrodos não seja atingida durante a coleta de dados, provocando assim um atraso na resposta do sinal potenciométrico. Assim sendo, houve a necessidade da realização de um processo de calibração para minimizar este efeito.

Além disto, considerou-se algumas variáveis capazes de produzir falhas no processo, tais como: volume de reagentes no frasco de titulação, tempo para limpeza das linhas de fluxo após a troca de amostras, tempo para drenagem do frasco de titulação, entre outros. Como será visto no decorrer deste trabalho, foram realizados diversos experimentos com a finalidade de adequar o *software* às condições experimentais exigidas para o funcionamento do titulador.

A maneira utilizada para detectar erros no processo foi feita através do uso do sistema em diversas condições operacionais. Desta forma, diversas falhas foram reveladas e corrigidas. Contudo, deve-se lembrar que a eliminação completa da possibilidade de erros é praticamente impossível, visto que, não existem aparelhos infalíveis.

O programa contém diversos parâmetros operacionais, classificados em externos e internos. Os externos são aqueles que podem ser definidos pelo usuário e os internos, como o próprio nome já sugere, são pré-definidos pelo programa e não podem ser alterados via teclado.

A interação entre o programa e o usuário ocorre através da tela e teclado do computador, permitindo que este tenha acesso às diversas variáveis envolvidas no processo. A

Figura 12 apresenta um fluxograma simplificado da interação entre o usuário, o programa e o sistema físico de titulação.

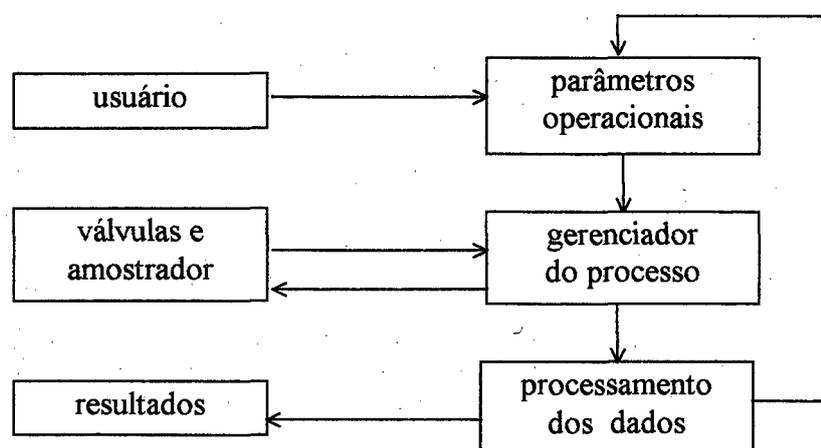


Figura 12. Fluxograma simplificado do programa de controle.

O primeiro bloco do fluxograma da Figura 12 contém os parâmetros operacionais, internos e aqueles definidos pelo usuário. Estes parâmetros são utilizados no bloco gerenciador do processo, o qual interage com o sistema de válvulas e amostrador automático. Finalmente, o bloco de processamento de dados calcula e grava os resultados fechando o ciclo operacional.

2.3.3 Parâmetros operacionais

Estes parâmetros encontram-se divididos em quatro classes principais: (1) básicos, (2) instrumentais, (3) amostrador e (4) processamento. Cada classe inclui diversos parâmetros e estes se encontram dispostos nas Tabelas, 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Estas Tabelas são as mesmas apresentadas na tela do computador para o ajuste das condições experimentais. A primeira coluna destas tabelas apresenta o número associado ao parâmetro ou item que é apresentado na segunda coluna. A terceira coluna apresenta as siglas que representam cada variável utilizada dentro do programa fonte. Neste texto, as siglas grifadas são as mesmas utilizadas no programa de controle, com a finalidade de facilitar a interpretação dos algoritmos escritos em *Quick Basic*. As variáveis representadas por estas siglas podem ser numéricas ou alfanuméricas (*strings*) e quando o programa está em operação, as tabelas mostram seus respectivos valores.

2.3.3.1 Parâmetros básicos

Estes parâmetros geralmente são utilizados com mais frequência pelo usuário e por esta razão aparecem na primeira tela do programa na mesma sequência disposta na Tabela 1. Quando o programa é iniciado, a Tabela 1 é apresentada com os últimos valores definidos para estes parâmetros. Assim, na primeira linha aparece o valor de Ctit, correspondente à concentração do titulante que será utilizado na titulação. Para modificar parâmetros ou selecionar opções, o usuário deve digitar o número da linha correspondente e pressionar a tecla <enter>. Este método é o mesmo para as demais tabelas de parâmetros do programa.

Tabela 1: Parâmetros operacionais básicos do amostrador automático com suas respectivas siglas utilizadas no programa de controle.

nº	parâmetro	sigla
(1)	Concentração do titulante (eqg/L)	<u>Ctit</u>
(2)	Volume total titulante (mL)	<u>VTT</u>
(3)	Volume total amostra (mL)	<u>VTA</u>
(4)	Volume diluente (automático = 1,2 - <u>VTA</u>)	<u>VD</u>
(5)	Razão (vaztit/vazamos)	<u>Rvazta</u>
(6)	Calibração automática	<u>a e b</u>
(7)	Gravação (total/parcial)	<u>salva\$</u>
(8)	Modo de operação (manual/automático)	<u>modo\$</u>
(9)	Parâmetros instrumentais	-
(10)	Parâmetros do amostrador	-
(11)	Parâmetros de processamento	-
(12)	Finalizar	-

A opção 2 permite que o usuário selecione um dos três possíveis valores para o volume total do titulante (VTT), 1,4; 1,0 ou 0,6 mL. O volume total de amostra (VTA) é selecionado na opção 3, sendo possíveis os valores de: 1,2; 1,1; 1,0; 0,9; 0,8; 0,7 e 0,6 mL. O volume de diluente (VD), apresentado na opção 4, não pode ser alterado diretamente pelo usuário, pois este volume é definido automaticamente pela diferença entre 1,2 mL e o valor de VTA. Como será visto na parte de discussão, muitos testes foram realizados com valores de VTT, VTA ou VD diferentes daqueles disponíveis nas opções 2 e 3. Isto foi feito antes da definição destes parâmetros.

A opção 5 serve para definir a razão entre as vazões da linha do titulante e amostra Rvazta, ou seja, $Rvazta = vaztit/vazamos$, onde: $vaztit$ = vazão do titulante e $vazamos$ = vazão da amostra. Este parâmetro é fundamental para a exatidão das determinações, visto que, é utilizado diretamente no cálculo dos resultados. O valor de Rvazta deve ser obtido a partir das vazões do titulante e da amostra determinadas experimentalmente. Como utilizou-se sempre tubos iguais para estas duas linhas, considerou-se Rvazta igual à unidade para todos os experimentos realizados.

A calibração automática (opção 6) permite a determinação de uma curva-resposta onde a razão experimental *concentração do titulante/concentração da amostra* é obtida em função da razão *concentração do titulante/concentração padrão*. Este procedimento é necessário devido ao processo dinâmico da titulação e será analisado em detalhes na parte de discussão. Antes de iniciar o processo de calibração, deve-se colocar duas soluções padronizadas nas posições 1 e 2 do amostrador automático (Figura 7). A solução padrão colocada na posição 1 (padraoC) deve possuir uma concentração próxima à do titulante e a solução padrão colocada na posição 2 (padraoD) deve possuir uma concentração igual a 1/6 daquele colocado na posição 1, ou seja, $padraoD = padraoC / 6$. Assim, quando a opção 6 é acionada, o programa solicita que o usuário informe a concentração do padraoC. A partir deste ponto, todo o processo de calibração é feito automaticamente, sendo determinados os coeficientes linear (a) e angular (b) da curva. Esta equação de reta é utilizada em todas as titulações para minimização dos erros. Esta calibração deve ser executada sempre que houver qualquer alteração no sistema de propulsão das soluções e também após um período prolongado de uso intermitente.

A opção 7 define se a gravação dos resultados deve ser total ou parcial. Na total, são gravados os dados da curva de titulação original, curva com filtragem digital e curva de primeira derivada, além dos resultados e todos os parâmetros instrumentais. Na gravação parcial, são gravados apenas três itens: posição do amostrador, número da replicata e concentração da espécie química determinada no caso de uma única espécie.

O nome do arquivo não pode ser definido pelo usuário, sendo designado automaticamente pelo programa de acordo com o critério: data, horário, ano e indicação de arquivo de gravação total ou parcial (T ou P). Assim, por exemplo, um resultado parcial gravado no dia 5 de março de 1999 às 16 horas e 25 minutos, será designado 05031625.99P. Estes arquivos são em formato ASCII podendo ser importados por programas gráficos como Origin[®] (MicroCal Software, Inc. Northampton, MA, USA).

A opção 8 define se o processo deve ser totalmente automático (CNA e CR fechados) ou deve ser interrompido ao final de cada titulação (CR aberto). Neste último caso, o processo foi designado por convenção como *manual*, pois o usuário verifica o resultado e decide se este deve ser gravado ou ignorado. O modo manual é muito útil quando o sistema se encontra em fase de testes. O modo automático é ideal quando se possui várias amostras e as condições da titulação já se encontram bem estabelecidas.

A seleção das opções 9, 10 e 11 provoca a entrada das telas referentes aos parâmetros instrumentais, amostrador e processamento, respectivamente. Quando a opção 12 é selecionada o programa é finalizado.

2.3.3.2 Parâmetros instrumentais

Os parâmetros instrumentais estão mais relacionados com os equipamentos que compõem o sistema proposto e encontram-se representados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros operacionais instrumentais.

nº	parâmetro	sigla
(1)	velocidade bomba peristáltica (rpm)	<u>velBP</u>
(2)	D.I. diluente/dreno (mm)	<u>DISD - vazSD</u>
(3)	D.I. titulante/amostra (mm)	<u>DITA - vazTA</u>
(4)	alterar número de replicatas	<u>nrep%</u>
(5)	alterar número de ciclos de limpeza da MC	<u>nciclos%</u>
(6)	ajustar potencial inicial/final	<u>LBinicial / LBfinal</u>
(7)	alterar local de resultados	<u>local\$</u>
(8)	alterar escala do conversor A/D	<u>escAD</u>
(9)	calibrar velocidade da CPU	-

A velocidade de rotação da bomba peristáltica (velBP), em rotações por minuto (rpm), deve ser informada para que o programa calcule corretamente as vazões das linhas de fluxo. Este cálculo é feito a partir de curvas de calibração onde a vazão da solução foi obtida em função da rotação da bomba. Estas curvas foram determinadas experimentalmente para cada tubo de Tygon[®] disponível, sendo suas respectivas equações lineares incorporadas ao programa. Todas as linhas de fluxo devem ter vazões conhecidas, já que o sistema trabalha

fundamentado em base de tempo. Esta necessidade se tornará mais clara no decorrer deste trabalho.

Os valores dos diâmetros internos dos tubos de bombeamento (em mm), das linhas de diluente/dreno (DISD) e titulante/amostra (DITA), também devem ser informados corretamente pelo mesmo motivo da rotação da bomba peristáltica. À direita destes parâmetros, é mostrada a respectiva vazão calculada pelo programa. Deve-se notar, que esta vazão muda sempre que houver alteração na rotação da bomba ou no diâmetro interno dos tubos.

O número de replicatas (nrep%), como o nome já sugere, indica quantas vezes a mesma titulação será repetida. Neste caso, o usuário deve levar em consideração fatores como o tempo de análise e volume de amostra disponível.

O número de ciclos de limpeza da MC (nciclos%), indica quantas vezes a mini-câmara deve ser preenchida com água e drenada após cada titulação. O volume de água é calculado automaticamente de acordo com o volume total de solução utilizado na titulação anterior. Com o emprego de 2 ciclos de limpeza não foi observada contaminação inter-amostras e sendo assim, esta quantidade de ciclos foi considerada satisfatória e utilizada para todas as demais titulações.

O ajuste dos potenciais de início e final de titulação são necessários quando se muda o sistema de eletrodos. Isto também pode ser feito para ajustar a escala vertical da curva de titulação apresentada em tempo real na tela do computador. Para isto, o usuário deve seguir as instruções dispostas na tela do computador. Primeiramente, o programa solicita que o sistema de eletrodos seja mergulhado na amostra pura e o sinal se estabilize. Em seguida, esta mesma operação deve ser realizada para o titulante puro. Com isto ficam definidos os parâmetros LBinicial e LBfinal que representam as linhas de base no início e final da titulação, respectivamente.

O diretório para gravação dos resultados (local\$) deve ser indicado pelo usuário, pois caso contrário, os resultados serão gravados no diretório raiz c:\.

O escala do conversor A/D (escAD) deve ser selecionada conforme a ordem de grandeza da diferença de potencial gerada pelo sistema de eletrodos utilizado, sendo possível três opções: $\pm 0,1$, $\pm 1,0$ e ± 10 volts.

A calibração de velocidade de acordo com a frequência da CPU é necessária sempre que o programa for instalado no computador. Este parâmetro ajusta a base de tempo utilizada pelo programa para o traçado da curva de titulação.

2.3.3.3 Parâmetros do amostrador

Este dispositivo é parte integrante do sistema de titulação e sua função é realizar a troca de amostras sem a intervenção do usuário. A Tabela 3 apresenta os três parâmetros que devem ser definidos para seu controle.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do amostrador.

nº	parâmetro	sigla
(1)	posição inicial e final de amostragem	<u>PI / PF</u>
(2)	tempo para limpeza da ponteira de amostragem (s)	<u>TLP</u>
(3)	velocidade dos motores (rpm)	<u>VM</u>

As posições de amostragem recebem numeração de 1 a 15 no disco de amostras. O usuário pode definir qualquer posição inicial (PI) ou final (PF) de amostragem dentro desta faixa de valores, observando que seja obedecida a ordem crescente. Quando se utiliza apenas uma posição de amostragem, as posições inicial e final devem ser definidas com o mesmo valor.

O tempo de limpeza da ponteira de amostragem (TLP), define o tempo em que a ponteira permanece inserida no frasco de limpeza. Para todas as titulações realizadas utilizou-se tempo de 5 s.

A velocidade dos motores (VM) em rotações por minuto é única para os três motores de passo do amostrador. Valores entre 4 e 6 rpm foram utilizados nas titulações realizadas.

Os demais parâmetros de controle já se encontram definidos dentro do programa. Assim, um algoritmo baseado na posição de referência definida pelo sensor SP3, impossibilita a torção dos tubos flexíveis de entrada e saída da água de limpeza. Outro algoritmo de segurança, interrompe o processo caso qualquer um dos sensores não seja detectado.

2.3.3.4 Parâmetros de processamento de dados

Os parâmetros de processamento são utilizados nos algoritmos que manipulam os dados experimentais e estão dispostos na Tabela 4. Entre estes, tem-se aqueles relacionados com a filtragem digital dos sinais e aqueles relacionados com determinação dos pontos de máximo presentes na curva de primeira derivada.

Tabela 4. Parâmetros operacionais de processamento.

n ^o	parâmetro	sigla
(1)	n ^o máximos	<u>nmax%</u>
(2)	n ^o filtragens	<u>nfilt%</u>
(3)	n ^o vizinhança	<u>nviz%</u>
(4)	n ^o média	<u>nmedia%</u>

O número de máximos (nmax%) deve ser definido pelo usuário de acordo com o número de inflexões esperadas para uma determinada curva de titulação. Isto é necessário, visto que a curva da primeira derivada, pode apresentar vários pontos de máximo devido à ruídos inerentes ao processo. O critério de seleção dos máximos é feito através da magnitude do sinal. Assim sendo, quando apenas uma inflexão é esperada, a abscissa utilizada nos cálculos será relativa ao máximo de maior valor da curva primeira derivada. Quando mais de uma inflexão é esperada, os máximos são selecionados em ordem decrescente de magnitude do sinal. Caso o número de máximos esperado ultrapasse o número de máximos detectados, os cálculos são realizados apenas com os máximos detectados. Este caso pode acontecer quando se titula uma mistura de dois ácidos monoprotônicos fracos com uma base forte. Neste caso, se a diferença entre os valores de pK_a destes ácidos for pequena, pode haver apenas uma inflexão detectável. Assim, o resultado apresentado será a concentração total dos dois ácidos na mistura e não a concentração isolada de cada ácido como esperava o usuário.

A primeira etapa de processamento de dados é uma filtragem digital dos sinais da curva de titulação *potencial vs. Rvolta*. Esta filtragem reduz ruídos de origem aleatória e ruídos provocados pelos pulsos da bomba peristáltica. Seu algoritmo é baseado em médias aritméticas obtidas de forma cíclica entre os dados iniciais e finais da curva de titulação. Cada ciclo possui duas fases, sendo uma crescente e outra decrescente. Na primeira, determina-se a média aritmética entre o primeiro e segundo, segundo e terceiro e assim sucessivamente até o último dado experimental. Na segunda, processo é repetido em ordem decrescente utilizando-se as médias obtidas na etapa crescente do ciclo. A quantidade destes ciclos é denominada número de ciclos de filtragens (nfilt%), sendo que a este parâmetro pode-se atribuir qualquer valor maior ou igual à unidade. Deve-se considerar, que um valor muito elevado pode prejudicar a sensibilidade, atenuando a própria variação de potencial que ocorre no ponto de equivalência. Na maioria das titulações realizadas, números entre 10 e 100 se mostraram bastante eficientes para redução dos ruídos.

Após esta filtragem digital, ocorre a determinação da primeira derivada da curva de titulação ponto a ponto. A nova curva gerada $dE/dRvolta$ vs. $Rvolta$, apresenta pontos de máximo com as mesmas abscissas das inflexões presentes na curva original e é utilizada pelo algoritmo que determina os pontos de máximo. Este algoritmo primeiramente determina se um máximo deve ser considerado como tal, ou seja, realiza uma identificação dos máximos e para isto exige que o usuário defina um número de vizinhança ($nviz\%$). Este número define uma quantidade de pontos situados de cada lado de um ponto de máximo em uma curva de primeira derivada. Quando a ordenada de todos estes pontos *vizinhos* forem inferiores ao ponto central, este passa a ser considerado um *máximo detectado*. Quase todos os pontos da curva são testados como pontos de máximo. A escolha correta deste número de vizinhança é necessária para se evitar que máximos relacionados à ruídos do sistema sejam considerados. Se por exemplo, o usuário selecionar este parâmetro igual à unidade, poderão ser detectados máximos definidos por apenas três pontos. Para que isto ocorra, bastará que um ponto da curva tenha seus vizinhos da direita e da esquerda com ordenada de menor valor. Geralmente máximos definidos desta forma são relacionados à ruídos e não à espécies químicas de interesse. Por outro lado, um valor muito elevado para este parâmetro, pode fazer com que nenhum máximo seja detectado. Os melhores resultados foram obtidos com número de vizinhança variando entre 15 e 40. Este algoritmo é análogo a um *filtro com porosidade regulável* que separa os máximos de maior magnitude daqueles menos intensos.

Durante o intervalo de tempo de adição do titulante, ocorre uma variação na diferença de potencial gerada entre os eletrodos na mini-câmara de titulação. Para acompanhar esta variação, o sistema de aquisição de dados realiza uma amostragem deste sinal em uma frequência aproximada de 10.000 dados por segundo. A gravação direta destes dados iria exigir um espaço de memória muito grande, além de tornar muito lento seu processamento posterior. Por esta razão, o usuário deve definir um número de média ($nmedia\%$), o qual equivale à quantidade de dados primariamente adquiridos que serão utilizados para gerar um valor médio. Assim, a frequência de entrada de dados será reduzida para valores situados em uma faixa de 10 a 20 dados por segundo. Esta quantidade de dados é suficiente para o traçado das curvas de titulação e demais cálculos necessários. Basta lembrar, que para um intervalo de tempo de adição do titulante de 1 minuto, haverá de 600 a 1200 dados adquiridos. Deve-se observar, que esta média aritmética, também já é um processo de filtragem digital, pois ruídos de origem aleatória são significativamente cancelados.

2.3.4 Operação da unidade demultiplexadora

Para entender o funcionamento desta unidade, é necessário o conhecimento do modo de operação do *flip-flop*. Este dispositivo, esquematizado na Figura 13, é um circuito digital que possui uma entrada de dados (D), um pino de controle ou *enable* (G), uma saída (Q) e um controle de saída.

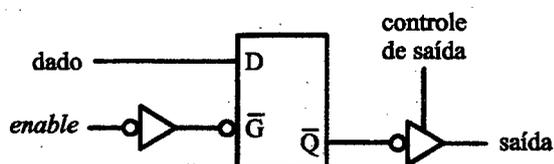


Figura 13. Esquema básico de um *flip-flop*.

A saída só poderá mudar, quando o *enable* passar novamente para nível alto. Este comportamento possibilita que se utilize uma única linha de dados para acionar dispositivos diferentes.

O integrado demultiplexador SN74LS373 possui 8 *flip-flops* conectados conforme a Figura 14, onde estão representados apenas os quatro utilizados. Desta forma, com uma linha *enable* comum, pode-se definir um padrão de acionamento em quatro *bits* de saída. Como havia quatro integrados deste tipo e quatro linhas de *enable*, obteve-se uma saída com 16 *bits*.

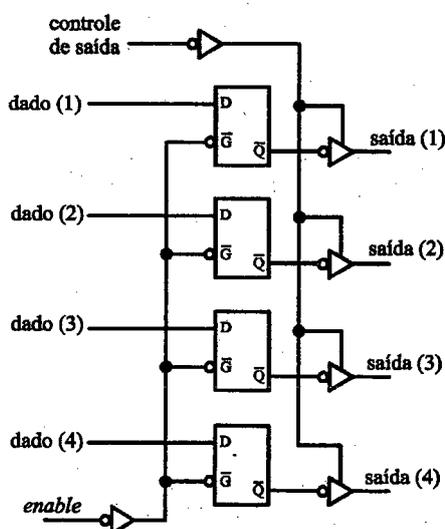


Figura 14. Esquema do SN74LS373 com 4 *flip-flops* representados.

Enquanto a linha *enable* encontra-se em nível alto, a saída do *flip-flop* segue o sinal de entrada de dado, ou seja, estas duas linhas comportam-se como se estivessem conectadas entre si. Quando o nível do *enable* é comutado de alto para baixo, o nível da saída é mantido, mesmo que o nível da entrada mude novamente.

Utilizando-se o acionamento de um dos motores como exemplo, pode-se compreender melhor como este processo é realizado. Partindo-se de um estado, onde as saídas dos quatro integrados estejam em nível baixo, deve-se primeiramente colocar nível alto na linha *enable* do integrado responsável pela movimentação do respectivo motor. Isto faz com que as quatro saídas deste integrado passem a seguir as quatro entradas de dados, enquanto as saídas dos demais integrados se mantêm em nível baixo. A partir deste ponto, inicia-se o acionamento seqüencial das bobinas do motor conforme a Tabela 5 fazendo com que o motor entre em movimento. Esta seqüência de 8 passos é composta de 4 passos inteiros e 4 passos intermediários. Este recurso foi utilizado para dobrar o número de passos dos motores de 200 para 400, permitindo assim melhor precisão no posicionamento do rotor.

Tabela 5. Seqüência de passos de acionamento das bobinas do motor

passos \ bobinas	1 ^o	2 ^o	3 ^o	4 ^o	5 ^o	6 ^o	7 ^o	8 ^o
B1	1	1	0	0	0	0	0	1
B2	0	1	1	1	0	0	0	0
B3	0	0	0	1	1	1	0	0
B4	0	0	0	0	0	1	1	1

Para desligar o motor, primeiramente coloca-se nível baixo nas 4 linhas de dados para desativar as bobinas e em seguida, nível baixo na linha do *enable*, para manter as 4 saídas em nível baixo e possibilitar o acionamento dos outros motores ou válvulas sem interferências.

2.3.5 Operação do amostrador automático

Toda seqüência de acionamentos realizada para a troca de amostras possui algoritmo próprio, composto de oito passos principais. A Figura 15 apresenta um esquema destes passos, exemplificados para a troca de amostras entre as posições 12 e 13.

O primeiro passo consiste no posicionamento da ponteira de retorno sobre o frasco de descarte (Figura 15-A). Isto é conseguido através do deslocamento do braço horizontal no sentido anti-horário até que este atinja o sensor de posição SP2 (Figura 7). Durante esta operação, a válvula V3 (Figura 2) é acionada por um curto intervalo de tempo para evitar que a solução derrame sobre o amostrador.

O segundo passo (Figura 15-B) consiste na elevação da ponteira de amostragem. Esta operação é realizada pelo acionamento do braço vertical no sentido horário até que este atinja o sensor de posição SP1 (Figura 7).

O terceiro passo consiste no posicionamento do frasco de limpeza sob a ponteira de amostragem. Para isto, o disco de amostras gira até que sua fenda lateral (FL) atinja o sensor de posição SP3 (Figura 15-C). Esta posição de zeragem coloca o frasco de limpeza diretamente sob a ponteira de amostragem. Como já mencionado, a direção de giro é programada de forma a impedir a torção dos tubos flexíveis do frasco de limpeza.

No quarto passo (Figura 15-D), a ponteira de amostragem é mergulhada no frasco de limpeza e ocorre a sucção da solução de limpeza durante o intervalo de tempo definido pelo operador na tabela 3 (parâmetros operacionais do amostrador). Como já mencionado, um intervalo 5 s mostrou-se satisfatório para as titulações realizadas.

No quinto passo tem-se novamente a elevação da ponteira de amostragem (Figura 15-E). Deve-se observar, que durante o período de tempo em que a ponteira permanece elevada, ocorre a entrada de ar pela linha de captação da amostra. Isto provoca a formação de duas bolhas cercando a região contendo a água de limpeza. Como será visto na parte de resultados, a presença destas bolhas melhora a eficiência de limpeza das linhas de captação e retorno da amostra.

No sexto passo (Figura 15-F), a amostra número 13 é posicionada diretamente sob a ponteira de amostragem.

No sétimo passo (Figura 15-G), a ponteira de amostragem é mergulhada no frasco da amostra 13, iniciando-se sua sucção. O sistema aguarda um certo intervalo de tempo para que ocorra a limpeza das linhas de captação e retorno da amostra, sendo o resíduo lançado no frasco de descarte. Este tempo é função da vazão da linha da amostra e das dimensões físicas das linhas de captação e retorno. Esta função foi determinada experimentalmente e será analisada em detalhes na parte de resultados.

Terminada a limpeza das linhas de captação e retorno da amostra ocorre o oitavo passo do amostrador, o qual consiste no posicionamento da ponteira de retorno sobre o frasco da nova amostra (Figura 15-H). A partir deste ponto a nova amostra já se encontra em um ciclo fechado, saindo do frasco de amostra, passando pela linha de captação, entrando no canal E, saindo pelo canal D da válvula V3 e retornando ao frasco de amostra através da linha de retorno. Deve-se observar, que a linha de adição da amostra ainda contém o resíduo da amostra anterior, o qual deve ser removido. Este processo está incluído na operação do sistema de fluxos já descrito na secção 2.3.1.

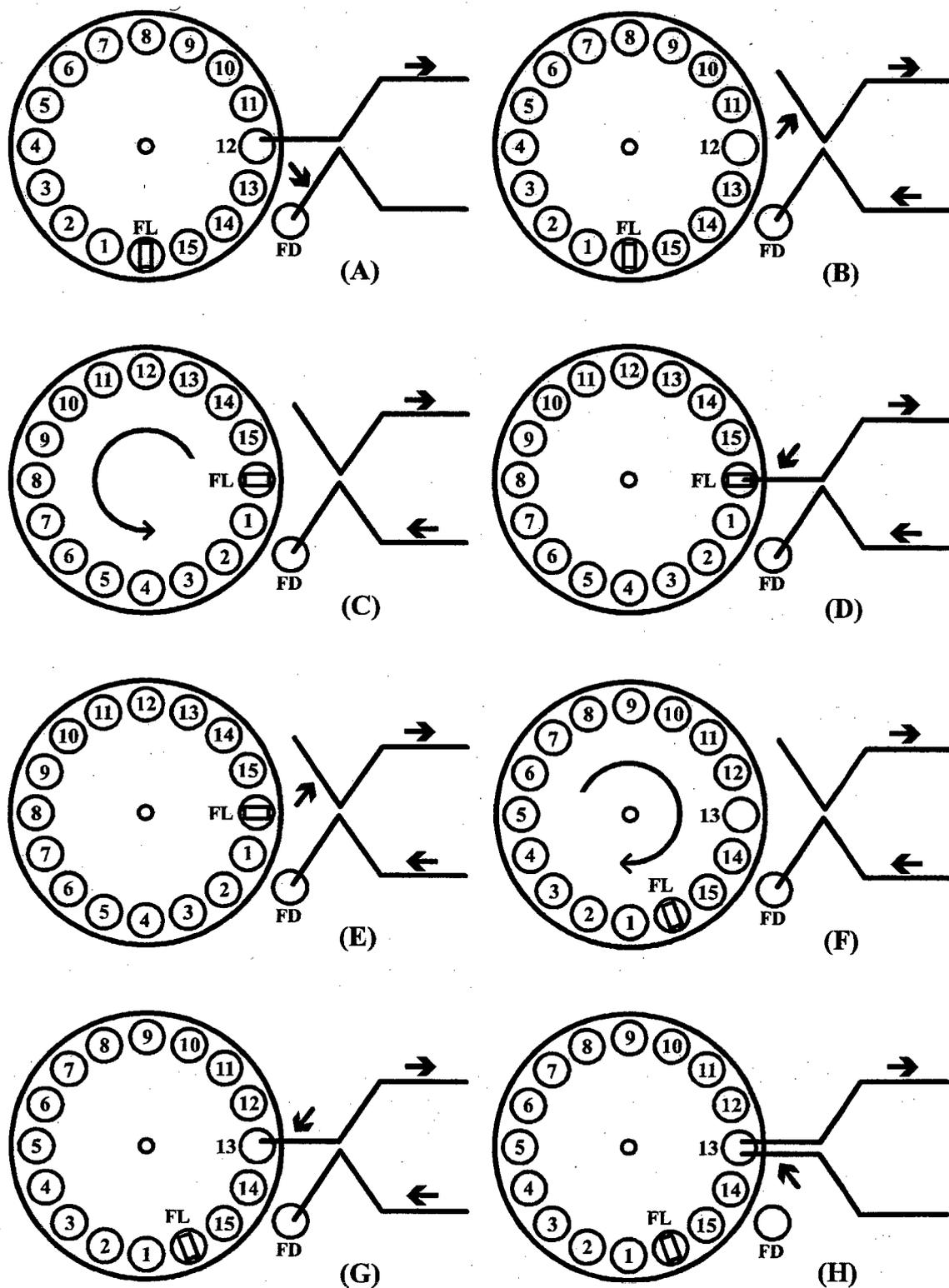


Figura 15. Sequência de passos operacionais do amostrador automático. Exemplicado para a troca da amostra 12 pela 13. FD = frasco de descarte, FL = frasco de limpeza.

2.4 CÁLCULO DOS RESULTADOS

A última etapa do processamento é o cálculo da concentração da espécie química determinada (ou espécies quando houver mistura). Neste cálculo, foi utilizado o conceito de normalidade, pois considera-se o número de equivalentes químicos do titulado que reage com o titulante. Esta unidade de concentração não é recomendada pela IUPAC, contudo isto foi feito para se evitar a exigência do conhecimento da estequiometria da reação, necessária para cálculos em mol L⁻¹. Assim, nas titulações com estequiometria diferente de 1:1, o usuário deve fazer os cálculos necessários para a conversão de eqg L⁻¹ para mol L⁻¹ e vice-versa.

Partindo-se da equação básica (1), utilizada nos cálculos de titulações com uma única inflexão e estequiometria 1:1, ou com única inflexão, qualquer estequiometria e unidade de concentração em eqg L⁻¹ (Normalidade), tem-se:

$$CA = CT * \frac{VT(pe)}{VTA} \quad [1]$$

Na equação (1), CA é a concentração da amostra; CT a concentração do titulante; VT(pe) o volume de titulante necessário e suficiente para atingir o ponto de equivalência e VTA o volume total de amostra.

Como o programa trabalha em base de tempo, a razão $\frac{VT(pe)}{VTA}$ é apresentada como o produto de duas razões ficando a equação como:

$$CA = CT * \frac{VAZTIT}{VAZAMOS} * \frac{TT(pe)}{TTA} \quad [1']$$

Onde VAZTIT e VAZAMOS são as vazões de titulante e amostra, respectivamente; TT(pe) é o tempo de adição do titulante necessário e suficiente para atingir o ponto de equivalência e TTA o tempo total de adição da amostra.

Como já mencionado, a razão das vazões, $\frac{VAZTIT}{VAZAMOS}$ aparece no programa fonte como Rvazta.

Já a razão $\frac{TT(pe)}{TTA}$ aparece no programa fonte como RTTAMax(i%) e significa Razão de Tempo Titulante/Amostra Máximo para a espécie de índice i%.

O valor (ou valores) de TT(pe) é obtido indiretamente a partir de uma regra de três simples, realizada com o número total de pontos adquiridos durante a adição do titulante (npt), o número de pontos necessário para atingir o ponto de equivalência (xmax2(i%)) e o

tempo total de adição do titulante (\underline{TTT}). Este cálculo, representado em Basic, ficaria como a equação (2):

$$TT(pe) = (\underline{xmax2(i\%)}) * \underline{TTT} / \underline{npt} \quad [2]$$

Na prática, esta equação encontra-se inserida na equação de cálculo de $\underline{RTTAMax(i\%)}$, apresentada na sub-rotina ordenamaximos como:

$$\underline{RTTAMax(i\%)} = (\underline{xmax2(i\%)} * \underline{TTT}) / (\underline{npt} * \underline{TTA}) \quad [3]$$

No programa fonte, CA aparece como $\underline{Cesp(i\%)}$, significando a concentração da espécie de índice $i\%$ e CT como \underline{Ctit} . O índice é necessário para a determinação das concentrações de várias espécies que podem ocorrer em uma determinada amostra. A Figura 16 ilustra como isto é feito para duas inflexões. Nesta Figura, a abscissa representa uma escala contínua das razões de tempo Titulante/Amostra. Este eixo inicia com o valor zero e termina com o valor correspondente à razão, *Tempo Total do Titulante / Tempo Total da Amostra* ($\underline{TTT} / \underline{TTA}$). Entre estes dois extremos, tem-se os valores das razões entre tempo do titulante/amostra nos pontos de inflexão ou máximos.

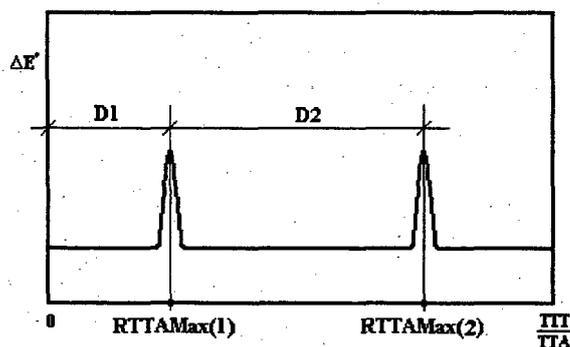


Figura 16. Curva de primeira derivada de titulação hipotética contendo duas espécies químicas determinadas.

O valor multiplicado por \underline{Rvazta} para cada espécie determinada é obtido pela diferença $\underline{RTTAMax(i\%)} - \underline{RTTAMax(i\% - 1)}$. Assim, os valores de D1 e D2 da Figura 16, foram obtidos a partir das diferenças: $\underline{RTTAMax(1)} - \underline{RTTAMax(0)}$ e $\underline{RTTAMax(2)} - \underline{RTTAMax(1)}$, respectivamente. Desta forma, obtém-se a concentração de $\underline{Cesp(1)}$ relativa à primeira inflexão e $\underline{Cesp(2)}$ relativa à segunda inflexão. A sub-rotina pontoequivalencia

realiza este cálculo no programa fonte (Apêndice). Como será visto na parte de discussão, estas concentrações são submetidas a um processo de correção de erros antes de serem apresentadas como resultados.

2.5 TITULAÇÕES

2.5.1 Titulações de desenvolvimento

Diversas titulações ácido-base foram realizadas para a determinação dos algoritmos do *software* e das principais características do equipamento. Nestas titulações, empregou-se NaOH 0,01 mol L⁻¹ padronizado como titulante e HCl em diversas concentrações como amostra. As concentrações de amostra empregadas, resultaram de diluições exatas do HCl 0,01 mol L⁻¹ padronizado, sendo que, estas diluições foram de: 1+0, 1+2, 1+5 e 1+9 para as razões volumétricas HCl + H₂O respectivamente.

As quantidades relativas das três soluções, titulante, diluente e amostra, foram variadas para verificar sua influência sobre os resultados, sendo testadas diversas combinações.

As condições operacionais destas titulações serão apresentadas na parte de discussão juntamente com os resultados. Uma parte dos resultados obtidos nestes testes apresenta-se como exemplo de falhas detectadas no algoritmo.

2.5.2. Titulações de avaliação

Terminada a etapa de desenvolvimento, realizou-se várias titulações para demonstração da eficiência do equipamento em trabalho de rotina. Estas titulações não tiveram objetivo de otimização e envolveram titulações ácido-base, de precipitação e óxido-redução.

As titulações ácido-base foram empregadas na maior parte dos estudos realizados com o titulador devido às suas características de simplicidade e grande aplicação prática. Para avaliação, realizou-se titulações de 5 misturas ácidas binárias, compostas pelos ácidos acético e clorídrico, com solução padronizada de NaOH. Nestas misturas, a concentração total dos ácidos foi mantida constante ($\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e a proporção molar entre o HCl e CH₃COOH foi variada entre 1+5 e 5+1. Para a preparação destas misturas, utilizou-se soluções de cada ácido padronizadas individualmente pelo método tradicional, utilizando bureta de 50 mL, NaOH padronizado como titulante e fenolftaleína como indicador. Realizando-se a diluição do ácido mais concentrado com água destilada, obteve-se as duas soluções em concentrações iguais. Assim sendo, as misturas realizadas nas proporções

volumétricas, HCl + CH₃COOH de 1+5, 1+2, 1+1, 2+1 e 5+1, feitas com auxílio da pipeta volumétrica de 5,00 mL, passaram a apresentar estas mesmas proporções molares. Estas 5 misturas foram submetidas à titulações com NaOH padronizado (0,09893 mol L⁻¹), empregando-se os parâmetros operacionais dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. PO utilizados nas determinações das misturas ácidas HCl+CH₃COOH.

<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>velBP</u> (rpm)	<u>DITA</u> (mm)	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
0,8	0,6	40	0,76	80	20	800

Nas titulações de precipitação, utilizou-se solução padrão de AgNO₃ (≈ 0,001 mol L⁻¹) como agente titulante, e soluções de iodeto, brometo e cloreto (todos ≈ 0,001 mol L⁻¹) como amostras. Os principais parâmetros operacionais utilizados, estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. PO utilizados para determinações dos íons Cl⁻, Br⁻ e I⁻.

<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>velBP</u> (rpm)	<u>DITA</u> (mm)	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
1,0	0,7	30	0,76	80	20	800

As titulações de oxido-redução consistiram na determinação do íon ferroso com solução padrão de dicromato de potássio. O método empregado para a preparação da solução contendo o íon ferroso, foi o mesmo descrito por BACCAN *et al.* [24] para análise de minério de ferro, porém com a ausência do indicador colorimétrico. Os principais parâmetros operacionais utilizados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. PO utilizados para determinações de Fe²⁺ com solução padrão de Cr₂O₇²⁻.

<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>VD</u> (mL)	<u>velBP</u> (rpm)	<u>DITA</u> (mm)	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
1,2	1,0	0,0	30	0,76	100	20	800

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 VISÃO GERAL

Sem levar em conta o fator complexidade, o sistema proposto pode ser comparado a um organismo vivo, onde os diversos órgãos executam tarefas de maneira coordenada sob o comando do cérebro. Apesar de sua simplicidade em relação a qualquer ser vivo, por mais primitivo que seja, este sistema apresenta-se envolvido em um número bastante elevado de variáveis. Seu programa foi elaborado para comandar de maneira específica sua parte física, e esta por sua vez, foi elaborada com base nos objetivos pretendidos usando-se equipamentos comerciais e/ou feitos em laboratório. As propostas que surgiram no início e decorrer do trabalho, foram baseadas em referências de outros autores, conhecimento teórico, experiência e muitas vezes, imaginação. Quase tudo que foi proposto teve que ser testado antes de ser incorporado ao sistema.

Em alguns casos não houve necessidade de realizar qualquer tipo de otimização, pois a proposta em si já fazia parte do objetivo. Como exemplo disto, pode-se citar as dimensões físicas da mini-câmara de titulação. Estas foram definidas a partir do volume de solução esperado ao final da titulação. Este volume, que fica na faixa de 1 a 4 mL, é próximo daquele utilizado nas titulações em escala semi-micro. Assim sendo, considerando-se o volume ocupado pelos eletrodos, barra magnética e tubos de adição de soluções, estimou-se um volume interno de 8 mL para a mini-câmara quando vazia. Considerou-se também, uma margem de segurança para que as titulações pudessem ser conduzidas sem risco de transbordamento e a possibilidade de submetê-la a atmosfera inerte com auxílio de uma tampa. Os testes realizados posteriormente, demonstraram que suas dimensões satisfaziam as exigências da proposta e sendo assim, foi considerada aprovada para pertencer ao sistema.

Em outros casos, não houve otimização no sentido real do termo, mas a partir da observação atenta do funcionamento do equipamento pode-se inferir melhorias. Como exemplo disto, pode-se citar as dimensões e formato da barra magnética. Apesar de terem sido confeccionadas sob medida para a mini-câmara, as duas primeiras barras apresentaram problemas operacionais. A primeira não agitava com eficiência por ser muito fina e a segunda apresentava instabilidade de giro devido ao mal posicionamento do fragmento de agulha em seu interior. A terceira barra não apresentou mais estes problemas e foi utilizada até o final do trabalho.

Os estudos sobre o comportamento do sistema sob diversas condições experimentais foram realizados com base no método univariado. Estes estudos visaram a definição das melhores condições de ajuste de parâmetros operacionais internos e externos do programa.

Nestes estudos, analisou-se as respostas em termos de precisão e exatidão dos resultados e o tempo de análise. Assim sendo, procurou-se as condições que resultassem em melhor precisão, melhor exatidão e menor tempo de análise. Os resultados e discussões apresentados a seguir, estão em sua maior parte relacionados com estes estudos. Em alguns casos, a ordem dos assuntos não foi a mesma que aconteceu na prática, mas foram assim dispostos por questões didáticas. Estes resultados encontram-se principalmente na forma de tabelas e gráficos.

Para as curvas de titulação, e suas curvas *derivadas* foram utilizadas algumas convenções. As primeiras apresentam em sua *ordenada* as diferenças de potencial detectadas pelo sistema de eletrodos e em sua *abscissa* os valores da razão volumétrica titulante/amostra (R_{volta}). As curvas derivadas apresentam em sua *ordenada* os valores da primeira derivada (dE/dR_{volta}) e a mesma *abscissa* das primeiras. Quando necessário, a escala dE/dR_{volta} foi invertida para que o sinal fosse sempre apresentado acima da linha de base. Isto visou a uniformidade destes gráficos, pois caso contrário, os sinais seriam apresentados acima ou abaixo da linha de base de acordo com o gráfico original que sofreu o processo de derivação.

3.2 PARÂMETROS BÁSICOS

A concentração do titulante, como em qualquer tipo de titulação, deve ser a mais próxima possível da concentração da espécie a ser determinada. Isto tem por finalidade evitar grandes diferenças de volumes entre titulante e amostra no ponto de equivalência. Os parâmetros *salva* e *modo* já foram explicados na seção 2.3.3.1 e não exigiram maiores estudos.

Já os volumes de titulante, amostra e diluente inerte, exigiram maiores estudos para determinação de sua influência sobre os resultados. Estes estudos foram necessários devido a erros que ocorriam nos resultados quando estas variáveis assumiam determinados valores. Estes erros foram primeiramente observados, quando o ponto de inflexão ficava muito no início da curva de titulação. Isto acontece quando a concentração da amostra é pequena em relação à do titulante, ou quando o volume de amostra é pequeno em relação ao de titulante, mesmo que suas concentrações sejam próximas. Posteriormente, observou-

se que os mesmos erros ocorriam durante a variação da vazão de adição do titulante e também pela variação no número total de pontos adquiridos durante a titulação, npt.

Para a determinação da origem destes erros, foram realizadas três séries de titulações sob condições controladas. A Tabela 9 apresenta os principais parâmetros utilizados nestas três séries, denominadas A, B e C. Todas foram realizadas utilizando-se NaOH 0,01 mol L⁻¹ como titulante e HCl 0,01 mol L⁻¹ como amostra.

Na primeira série utilizou-se as condições operacionais apresentadas na Tabela 9 linha A e a Figura 17 apresenta o resultado na forma de uma curva *erros percentuais (Erro%) vs. razão volume total de titulante/volume total de amostra (VTT / VTA)*.

Para a segunda série, variou-se a rotação da bomba peristáltica e manteve-se os demais parâmetros durante as titulações conforme a Tabela 9 linha B. Esta variação de rotação da bomba, com o tubo de 0,76 mm utilizado, produz uma variação de vazão de 0,22 a 2,45 mL/min. A Figura 18 apresenta a curva *Erro% vs. vazão do titulante* para as titulações realizadas nestas condições.

Para a terceira série, realizou-se a variação indireta do valor de npt. Isto foi necessário, porque este parâmetro não pode ser definido pelo usuário, pois resulta da aquisição de dados feita durante a adição do titulante. Ele depende da velocidade de aquisição dos dados, da vazão do titulante e também do volume total de titulante. A velocidade de aquisição de pontos, é controlada indiretamente pelo parâmetro de processamento número de média (nmedia%). Este parâmetro, indica quantos dados lidos pelo detector são utilizados na média aritmética que determina cada dado gravado pelo sistema de aquisição. A vazão e o volume do titulante também influenciam o valor de npt, sendo a vazão no sentido inverso e o volume no sentido direto. Isto porque, aumentando-se a vazão com um volume constante, diminui-se o tempo de aquisição e conseqüentemente diminui-se a quantidade de pontos adquiridos. Já um aumento no volume com a vazão constante, produz um aumento no tempo e portanto aumento no número de pontos. Esta condição de erros foi provocada reduzindo-se o valor de npt e isto foi feito experimentalmente aumentando-se o valor de nmedia% mantendo-se os demais parâmetros constantes. A Figura 19 demonstra os erros experimentais em função da variação de npt, observada em titulações feitas nas condições da Tabela 9 linha C.

Tabela 9. Principais parâmetros utilizados nas titulações que demonstram os erros devidos à variação da razão VTT / VTA , vazão do titulante e n_{pt} .

séries	VTT (mL)	VTA (mL)	velBP (rpm)	$DITA$ (mm)	$n_{media\%}$
A	1,5	1,30-0,05	24	0,76	800
B	0,5	0,06	5 - 60	0,76	800
C	0,5	0,05	30	0,76	500-5500

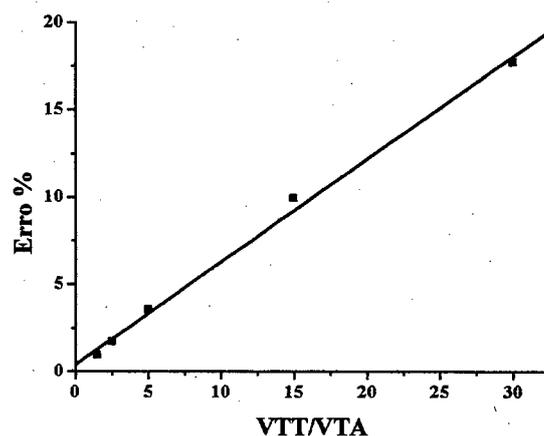


Figura 17. Erros percentuais vs. VTT/VTA em titulações experimentais.

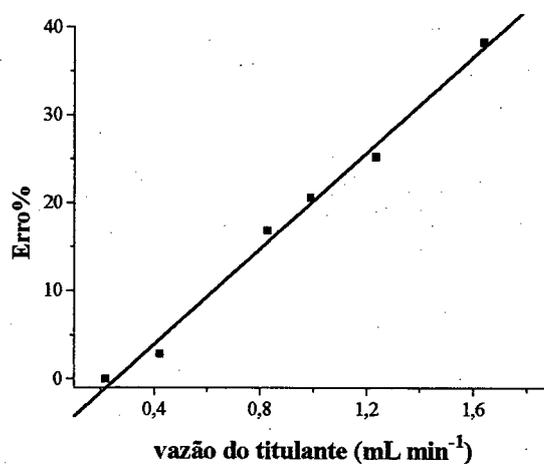


Figura 18. Erros percentuais vs. vazão do titulante em titulações experimentais.

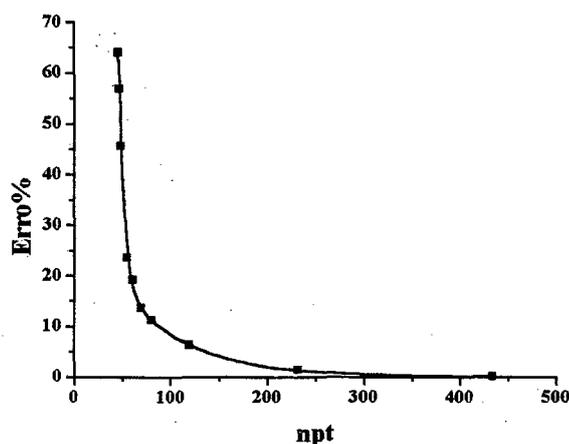


Figura 19. Erros percentuais vs. npt em titulações experimentais.

Observa-se que para os casos A e B, os erros relativos apresentam sinal positivo e linearidade em relação à variável independente. Já no caso C, os erros apresentam um comportamento não-linear e diminuem quando npt aumenta.

Em princípio, a origem destes erros experimentais era desconhecida. Contudo, a coerência das curvas de erros apresentadas nas Figuras 17, 18 e 19, motivou a busca de um modelo físico-químico que justificasse tal comportamento. Uma resposta parcial foi encontrada no próprio comportamento do detector potenciométrico. A medida potenciométrica está baseada em um equilíbrio termodinâmico na superfície do eletrodo indicador. Esta superfície, deve conter íons que representem a solução completa de forma homogênea. O sistema proposto é dinâmico, ou seja, não se aguarda a estabilização do potencial para a leitura e este fato provoca um pequeno atraso na resposta do detector. Este atraso, devido à leitura fora da condição de equilíbrio, pode ser responsável pelos erros detectados.

Para justificar tal modelo, determinou-se as três curvas de erros apresentadas em titulações simuladas por computador. Para isto foram desenvolvidos três programas em Quick-Basic 4.5, apresentados no Apêndice, para simular titulações de um ácido forte com uma base forte. Estes programas, denominados VAR_R, VAR_VAZ e VAR_NPT, simulam variações dos parâmetros razão VTT/VTA, vazão do titulante e npt, respectivamente.

Para o primeiro caso, variou-se a razão VTT/VTA com um atraso constante de 5 pontos na resposta do detector e o resultado encontra-se representado na Figura 20.

Para o segundo caso, ou seja variação da vazão do titulante, foram feitos incrementos no número de pontos de atraso da resposta do detector. Isto foi feito baseado na hipótese de que um aumento na vazão, produz um maior atraso na resposta do detector em relação à condição de equilíbrio. A Figura 21 representa o gráfico de erro percentual em função do número de pontos de atraso.

Finalmente, no último caso variou-se o número total de pontos da curva de titulação, n_{pt} . No caso da curva teórica, foi possível a variação direta de n_{pt} para a obtenção do erro percentual e a Figura 22 apresenta o gráfico do resultado.

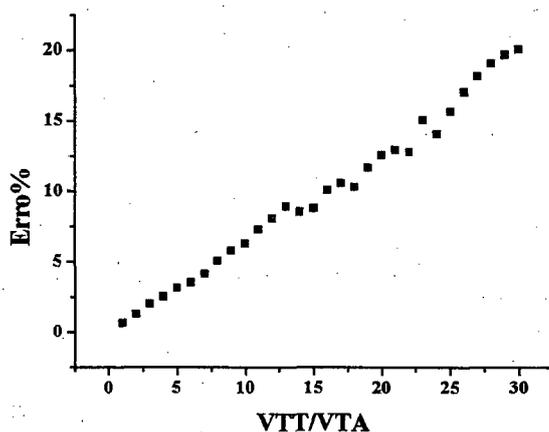


Figura 20. Erros percentuais vs. VTT/VTA para titulações simuladas.

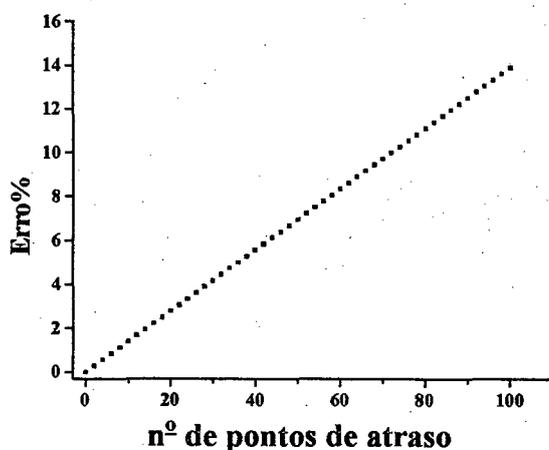


Figura 21. Erros percentuais vs. número de pontos de atraso.

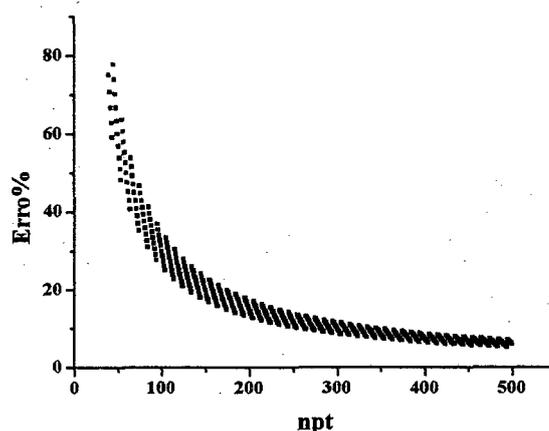


Figura 22. Erros percentuais vs. npt para titulações simuladas.

Observa-se que em termos qualitativos, os gráficos teóricos apresentam o mesmo comportamento experimental observado, justificando assim o modelo proposto.

3.2.1. Fator de correção de pontos (FCpts)

A primeira tentativa para contornar os erros observados, foi feita determinando-se um fator de correção para os pontos experimentais (FCpts). Este fator permitia a determinação do atraso associado ao ponto de inflexão, e desta forma, foi possível uma correção do resultado durante a etapa de processamento de dados. Para isto, fez-se necessária uma calibração do sistema através de duas titulações de uma amostra padronizada com concentração próxima à do titulante (Cp). A Figura 23 apresenta um fluxograma completo do algoritmo utilizado para determinar o FCpts e Rvazta. Neste algoritmo, o valor de Rvazta foi determinado em uma primeira titulação, utilizando-se um volume de padrão um pouco menor que o do titulante (etapas 1 a 5). Nesta condição, o ponto de inflexão apresenta-se quase no final da curva de titulação e o erro nesta condição é pequeno, conforme será demonstrado a seguir. A segunda titulação foi realizada com a mesma amostra, porém empregando-se um volume de solução padrão 10 vezes menor. Nesta condição, a inflexão ocorre no início da curva de titulação e o erro é grande devido a uma questão matemática. Para a compreensão deste fato, basta analisar o cálculo realizado para a obtenção dos resultados das duas titulações. Supondo-se uma única inflexão, pode-se re-escrever a equação 1 considerando-se o número de pontos em atraso deltaX, da seguinte forma:

$$TT(pe) = ((x_{max2}(1) + \text{deltaX}) * TTT) / npt \quad [1']$$

O sinal de ΔX é positivo, pois a inflexão ocorre além do ponto onde deveria realmente ocorrer. Observa-se que um pequeno valor de ΔX não afeta de maneira significativa o valor de $TT(pe)$ quando $x_{max2(1)}$ é relativamente grande. Porém, quando $x_{max2(1)}$ é pequeno, como acontece nas inflexões no início da curva, o erro em $TT(pe)$ assume valores elevados.

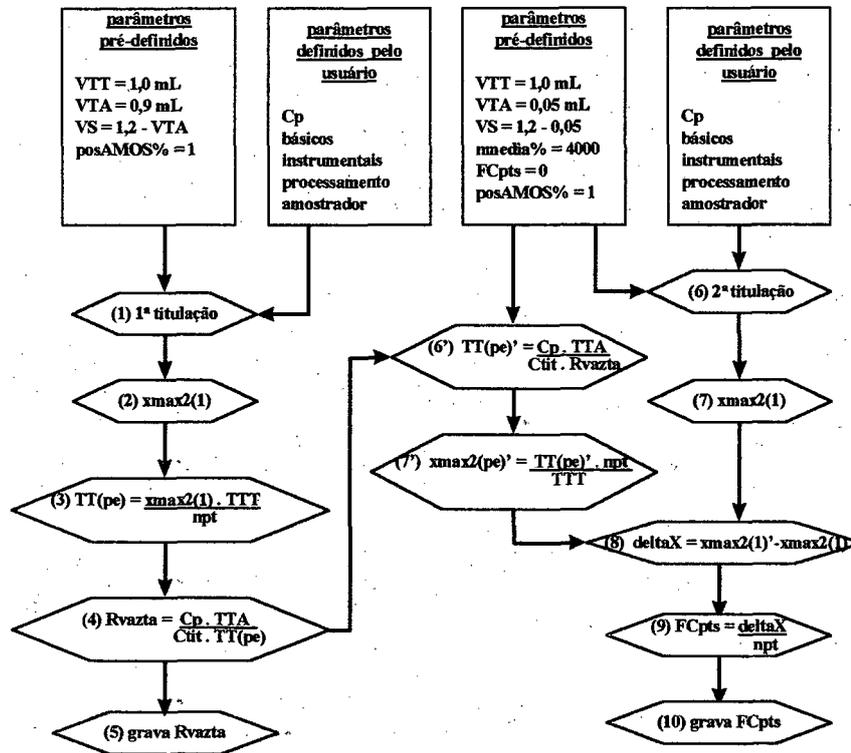


Figura 23. Fluxograma do algoritmo para determinação de $Rvazta$ e $FCpts$.

A determinação de $Rvazta$ pelo algoritmo de calibração (Figura 23) foi realizada para se obter uma boa exatidão deste parâmetro, visto que, é utilizado diretamente no cálculo do resultado conforme mostra a equação (2) ($Rvazta = VAZTIT/VAZAMOS$). Este tipo de calibração foi realizado em trabalho similar [26], tendo se mostrado bastante eficiente. Porém, conforme será demonstrado a seguir, esta calibração não é eficiente no presente modelo de titulador, pois outras fontes de erros superam as pequenas diferenças de vazão entre as linhas de titulante e amostra. A segunda titulação de calibração (etapa 6), serve para determinar a coordenada x com o erro associado, $x_{max2(1)}$. Nas etapas 6' e 7' são realizados os cálculos para determinação do tempo do titulante no ponto de equivalência e coordenada x sem os erros associados, $TT(pe)'$ e $x_{max2(1)}'$.

respectivamente. Com os valores de $x_{max2(1)}$ da segunda titulação e $x_{max2(1)'$, pode-se determinar o valor de ΔX por diferença, (etapa 8). Finalmente na etapa 9, determina-se o fator de correção (FC_{pts}). Para cada titulação realizada, o FC_{pts} deve ser multiplicado por n_{pt} , para se obter um valor de ΔX que será então subtraído de $x_{max2(1)}$ determinado experimentalmente.

A Figura 24 apresenta em um mesmo gráfico, duas curvas de $Erro\%$ vs. VTT/VTA , obtidas experimentalmente a partir de duas séries de titulações realizadas com os parâmetros dispostos na Tabela 10. As titulações que resultaram as curvas A e B foram realizadas aplicando e ignorando o fator de correção, respectivamente.

Tabela 10. PO utilizados para avaliação do FC_{pts} .

condições	VTT (mL)	VTA (mL)	velBP (rpm)	DITA (mm)	nmedia%
A e B	0,5	0,06-0,4	30	0,76	800

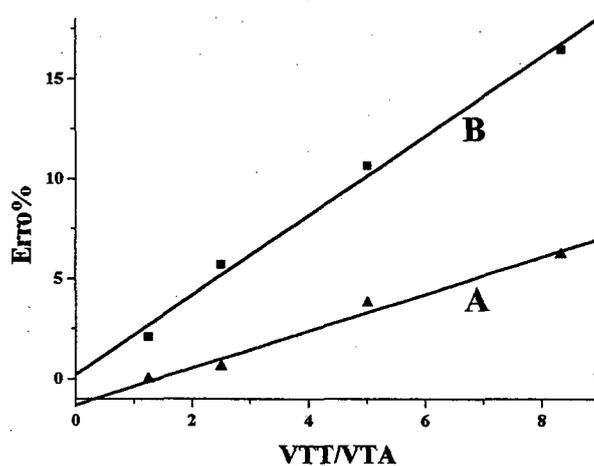


Figura 24. Erros percentuais em função da razão VTT/VTA . curva A: presença do FC_{pts} e curva B: ausência do FC_{pts} .

Observa-se uma melhoria significativa nos resultados da curva A em relação à curva B. Contudo, testes posteriores revelaram que erros associados à diluição prévia das amostras, não foram corrigidos de maneira satisfatória pelo algoritmo e sendo assim, houve a necessidade de aperfeiçoamento do algoritmo de correção para sua aplicação ao sistema.

3.2.2. Algoritmo da curva-resposta

A correção dos erros considerando-se apenas um atraso constante na resposta do eletrodo, não foi eficaz para fazer com que estes atingissem valores toleráveis. É possível que o atraso não seja constante, ou haja contribuições de outros fatores. Uma contribuição significativa pode estar associada a um gradiente de concentração dentro da mini-câmara durante a adição do titulante. Assim, o novo algoritmo proposto não considerou qualquer modelo teórico isolado, procurando apenas quantificar e corrigir os erros, sem a preocupação de explicar sua origem.

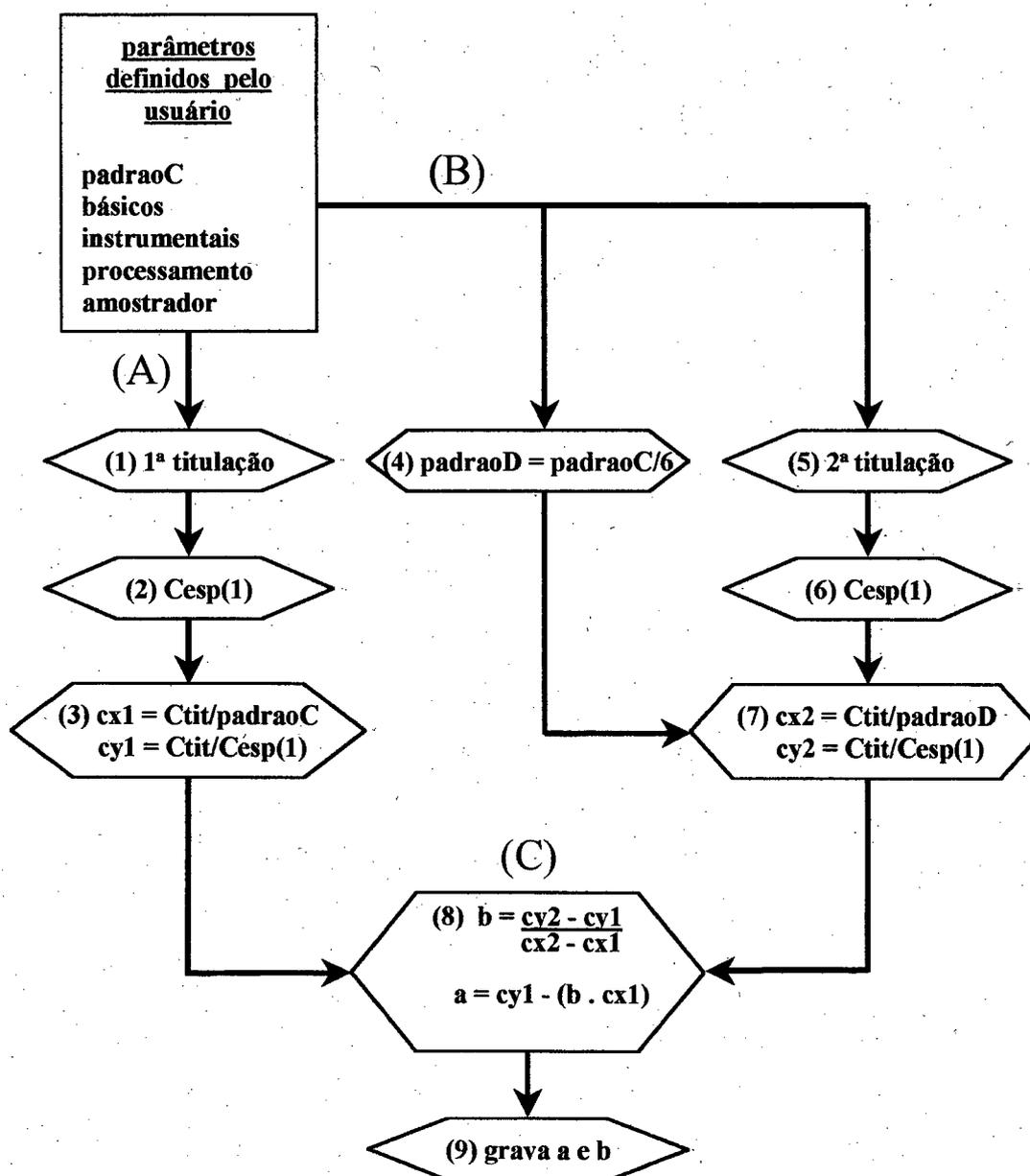


Figura 25. Fluxograma do algoritmo para determinação dos coeficientes a e b .

O novo algoritmo de correção (Figura 25) determina uma curva-resposta de onde a razão (*concentração titulante*)/(*concentração determinada do padrão*), ($C_{tit}/C_{esp}(i\%)$) é obtida em função da razão (*concentração titulante*)/(*concentração padrão*), (C_{tit}/C_{padrao}). Para isto, executa-se duas titulações de padrões, sendo um de concentração próxima à do titulante (padraoC) e outro numa concentração 6 vezes menor (padraoD), conforme já descrito na seção 2.3.3.1. O setor A da Figura 25 apresenta os cálculos realizados com os dados da primeira titulação e o setor B aqueles realizados com os dados da segunda titulação. O setor C apresenta os cálculos que definem os valores dos coeficientes linear (a) e angular (b) da curva-resposta. Esta curva-resposta é utilizada nas demais titulações para a obtenção do valor correto da razão $C_{tit}/C_{esp}(i\%)$ a partir do valor da razão $C_{tit}/C_{esp}(i\%)$ determinada experimentalmente.

Duas séries de titulações, sendo uma utilizando e outra não utilizando a correção pela curva-resposta, foram realizadas nas condições operacionais dispostas na Tabela 11. Nestas titulações, variou-se os valores de VTA e também a concentração original da amostra de HCl padronizado $0,009609 \text{ mol L}^{-1}$. A variação na concentração do HCl foi realizada através de diluição prévia com água destilada, sendo que as proporções volumétricas de $V_{HCl}+V_{H_2O}$ empregadas foram de: 1+0, 1+2, 1+5 e 1+9. Neste estudo utilizou-se $C_{tit}(\text{NaOH}) = 0,009892 \text{ mol L}^{-1}$, VTT = 1,0 mL e rotação da bomba peristáltica igual a 30 rpm (velBP) por ser próxima à rotação da bomba de velocidade fixa produzida pelo mesmo fabricante (24 rpm). O tubo de Tygon[®] com d.i. (DITA) = 0,76 mm foi escolhido por estar situado entre os valores extremos disponíveis.

Os resultados em erros percentuais não utilizando a correção, estão representados na Tabela 12 e aqueles obtidos utilizando a correção, representados na Tabela 13.

Tabela 11. PO das titulações de HCl nas diluições $V_{HCl}+V_{H_2O} = 1+0, 1+2, 1+5$ e $1+9$.

<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>velBP</u> (rpm)	<u>DITA</u> (mm)	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
1,0	0,2 - 0,4 - 0,8 - 0,9	30	0,76	80	20	800

Tabela 12 Erros relativos nos resultados das titulações feitas sem o uso da curva-resposta.Sendo $C_{tit}(\text{NaOH}) = 0,009892 \text{ mol L}^{-1}$ e $V_{TT} = 1,0 \text{ mL}$

diluição HCl $V_{\text{HCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$	Erro % $V_{TA} = 0,2 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,4 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,8 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,9 \text{ mL}$
1+0	+ 11,9	+ 7,5	+ 6,3	+ 6,2
1+2	+ 24,6	+ 13,8	+ 8,5	+ 9,2
1+5	+ 37,3	+ 23,1	+ 13,5	+ 13,3
1+9	+ 69,5	+ 33,9	+ 19,5	+ 21,4

Tabela 13. Erros relativos nos resultados das titulações feitas com o uso da curva-resposta.Sendo $C_{tit}(\text{NaOH}) = 0,009892 \text{ mol L}^{-1}$ e $V_{TT} = 1,0 \text{ mL}$

diluição HCl $V_{\text{HCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$	Erro % $V_{TA} = 0,2 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,4 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,8 \text{ mL}$	Erro % $V_{TA} = 0,9 \text{ mL}$
1+0	+1,2	+0,7	+0,3	+0,1
1+2	+3,6	+1,8	+0,5	-0,3
1+5	+5,2	+3,9	+1,1	-0,1
1+9	+23,3	+9,4	+2,8	-0,3

Comparando-se os resultados da Tabela 12 com aqueles da Tabela 13, observa-se uma redução significativa dos erros com a utilização do algoritmo da curva-resposta. Analisando-se apenas a Tabela 13 observa-se uma gradativa redução dos erros quando o valor de V_{TA} vai de 0,2 mL para 0,9 mL. A presença de erros elevados, quando se utiliza pequenos volumes de amostra em relação ao volume de titulante, acontece devido à questão matemática já discutida na seção 3.2.1. Tendo em vista estes resultados, conclui-se que as melhores condições são obtidas quando o ponto de inflexão acontece no final da curva de titulação. Quando isto não acontece, o usuário pode repetir a titulação utilizando um maior volume de amostra ou menor volume de titulante. A automação do processo, permite que isto seja feito de forma rápida.

A Figura 26 apresenta em um mesmo gráfico as 4 curvas de titulação relativas nas 4 diluições do HCl $0,009609 \text{ mol L}^{-1}$ realizadas sob as condições da Tabela 11 com $V_{TA} = 0,9 \text{ mL}$.

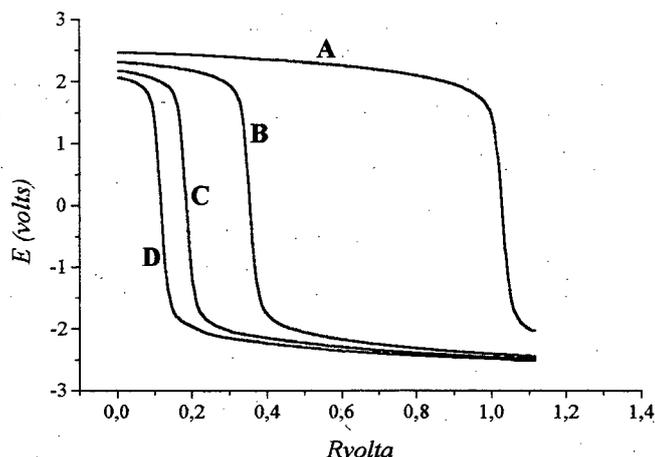


Figura 26. Sobreposição das curvas de titulação de HCl com NaOH. Diluições ($V_{HCl} + V_{H_2O}$): $A = 1+0$, $B = 1+2$, $C = 1+5$ e $D = 1+9$.

3.3 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

O primeiro parâmetro instrumental, rotação da bomba peristáltica (velBP), juntamente com o diâmetro interno dos tubos de titulante e amostra (DITA) definem a vazão das linhas do titulante e amostra (vazTA). Nestas linhas, utiliza-se tubos com diâmetros internos iguais, para que suas vazões sejam praticamente iguais. Neste estudo, avaliou-se a precisão dos resultados em consequência da variação destes parâmetros. O estudo da exatidão neste caso, é dificultada pela necessidade de re-calibração do sistema após cada alteração de velBP ou DITA, conforme foi explicado na seção 2.3.3.1.

A avaliação isolada de velBP é dificultada pela variação conjunta de vazTA, já que neste caso, deve-se mudar os tubos para que a vazão permaneça constante. O mesmo problema acontece durante a avaliação isolada de DITA. Desta forma, avaliou-se estes dois parâmetros de forma conjunta, mantendo-se uma vazão fixa nas linhas de titulante e amostra ($vazTA = 1,23 \text{ mL min}^{-1}$).

A Tabela 15 apresenta os valores de desvio padrão relativo em função da variação de velBP e DITA para titulações realizadas nas condições da Tabela 14. A concentração da amostra (HCl) neste experimento, foi próxima à do titulante ($\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 14. PO utilizados para avaliação da influência da variação de DITA e velBP no desvio padrão relativo dos resultados.

<u>Ctit</u> (mol L ⁻¹)	<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>VD</u> (mL)	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
0,09801	1,1	0,9	0,5	15	15	800

Tabela 15. Influência da variação de DITA e velBP sobre o RSD% dos resultados. Vazão empregada de 1,23 mL min⁻¹.

condições experimentais	<u>DITA</u> (mm)	<u>velBP</u> (rpm)	RSD% (8 replicatas)
A	0,51	60	0,18
B	0,64	41	0,17
C	0,76	30	0,41
D	1,02	19	0,56
E	1,30	11	0,63

Nota-se pela Tabela 15, que a utilização de tubos com diâmetros internos maiores produzem resultados com desvios relativos maiores. Este fato pode estar associado ao maior volume de solução transportado em cada secção do tubo de bombeamento quando o diâmetro interno é maior.

Nas linhas de diluente e dreno, utiliza-se tubos iguais e com o maior diâmetro interno disponível (DISD = 2,79 mm). Isto porque, nestas duas linhas necessita-se de uma alta vazão para reduzir o tempo de análise.

Os itens relativos ao número de replicatas (nrep%), número de ciclos de limpeza da mini-câmara (nciclos%), ajuste das linhas de base (LBinicial / LBfinal), local para gravação dos resultados (local\$), escala do conversor (escAD) e calibração da CPU não exigiram estudos mais complexos e já foram explicados na seção 2.3.3.2.

O tempo total da análise depende de vários parâmetros definidos pelo usuário, sendo os principais: volume total de solução (VTT + VTA), vazTA e nciclos%. Assim, para as titulações realizadas com os parâmetros da Tabela 11 foram necessários, 2,66; 2,80; 3,00 e 3,16 minutos para as titulações realizadas com VTA = 0,2; 0,4; 0,8 e 0,9 mL, respectivamente.

3.4 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

3.4.1 Filtragem digital

Ruídos e interferências provenientes de diversas fontes, são responsáveis por flutuações de natureza aleatória no valor do sinal medido. Os ruídos se encontram associados ao próprio sistema de medição e as interferências são provenientes de fontes externas ao sistema [27]. Neste texto, o termo ruído é utilizado como sinônimo destes dois agentes.

Geralmente nos estudos sobre ruídos, a atenção não é voltada diretamente para seus valores absolutos e sim para a razão *sinal/ruído*. Quanto maior o valor desta razão, menor será a contribuição do ruído, ou seja, mais *limpo* será o sinal. Esta relação pode possuir magnitude variável, dependendo das condições experimentais utilizadas. Assim, titulações potenciométricas realizadas em soluções diluídas geralmente apresentam menor relação *sinal/ruído* que aquelas realizadas em soluções mais concentradas.

A principal estratégia utilizada para se minimizar os efeitos indesejáveis dos ruídos é feita através das filtragens analógica e/ou digital. A primeira é realizada enquanto o sinal se encontra no domínio analógico e a segunda é realizada via *software* nas leituras convertidas para digital. Neste trabalho, o domínio analógico encontra-se entre o sistema de eletrodos e a entrada do conversor A/D, sendo que não foram utilizados filtros analógicos específicos, a não ser aqueles já incorporados ao próprio potenciômetro. Assim, em relação à filtragem, toda a atenção ficou direcionada para os filtros digitais.

Os filtros digitais são algoritmos matemáticos desenvolvidos com a finalidade de separar o sinal de interesse dos sinais provenientes dos ruídos. Geralmente, estes algoritmos atuam como filtros de frequências, isolando a faixa onde deve estar o sinal de interesse. Neste trabalho, um filtro capaz de excluir sinais de alta frequência é o mais indicado, já que o sinal de interesse é de baixa frequência.

A literatura especializada apresenta diversos algoritmos destinados à filtragem digital de sinais [28]. Os mais citados são o *Savitzky-Golay*, *média móvel* e aqueles que empregam a *transformada de Fourier*. Entre estes destaca-se a transformada de Fourier rápida, geralmente designada como *FFT* (do inglês *Fast Fourier Transform*). Neste método, os sinais originalmente presentes no domínio do tempo (sinal vs. tempo) são *transportados* para o domínio da frequência (sinal vs. frequência). Neste novo domínio os sinais são filtrados, ou seja, elimina-se as frequências associadas aos ruídos. Os sinais filtrados, são então transportados novamente para o domínio do tempo sem a contribuição das frequências indesejáveis.

O método de filtragem proposto é bastante simples e sua eficácia foi avaliada fazendo-se a comparação com a filtragem pelo algoritmo de Savitzky-Golay, média móvel e FFT. No método proposto, é feita uma média simples entre o primeiro e o segundo potencial, o segundo e o terceiro e assim sucessivamente, até o último dado da curva de titulação. Em seguida, partindo-se do último dado, o processo é repetido no sentido inverso até o primeiro dado. Este ciclo é repetido várias vezes, dependendo do número de ciclos de filtragem definidos pelo usuário (nfilt%). O resultado disto, é uma curva com baixa contribuição de ruídos indesejáveis.

A Figura 27 apresenta uma curva de titulação sem qualquer tipo de filtragem (A), juntamente com sua primeira derivada (B). Esta curva é relativa à titulação de uma mistura dos ácidos clorídrico e acético com hidróxido de sódio realizada com os parâmetros operacionais básicos e de processamento definidos na Tabela 16. A presença do ruído pode ser notada na curva A, e conforme pode ser observado na curva B, seu efeito é amplificado após o processo de derivação. A presença deste ruído praticamente impossibilita a determinação do primeiro ponto de inflexão desta curva.

Tabela 16. PO utilizados em titulação para avaliação de ruídos.

<u>Ctit</u> (NaOH) (mol L ⁻¹)	<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>VD</u> (mL)	<u>nmax%</u>	<u>nfilt%</u>	<u>nviz%</u>	<u>nmedia%</u>
0,10316	0,5	0,7	1,0	2	0	30	100

Para melhor observação do ruído e do processo de filtragem proposto, foi realizada a ampliação da região Ψ da Figura 27, a qual se encontra representada na Figura 28. Nesta ampliação, a curva A encontra-se em sua forma original, onde os efeitos do ruído podem ser claramente observados. Nesta mesma Figura, observa-se também as curvas B, C e D onde foram realizados 50, 200 e 1000 ciclos de filtragem pelo método proposto, respectivamente. Estes resultados demonstram que houve uma significativa redução de ruídos quando se utiliza 1000 ciclos de filtragem pelo método proposto. Além disto, a ampliação Ψ revela claramente a presença de duas frequências distintas de ruído. Segundo alguns autores [29], a *ondulação* de menor frequência tem sua origem nos pulsos de pressão produzidos pela bomba peristáltica.

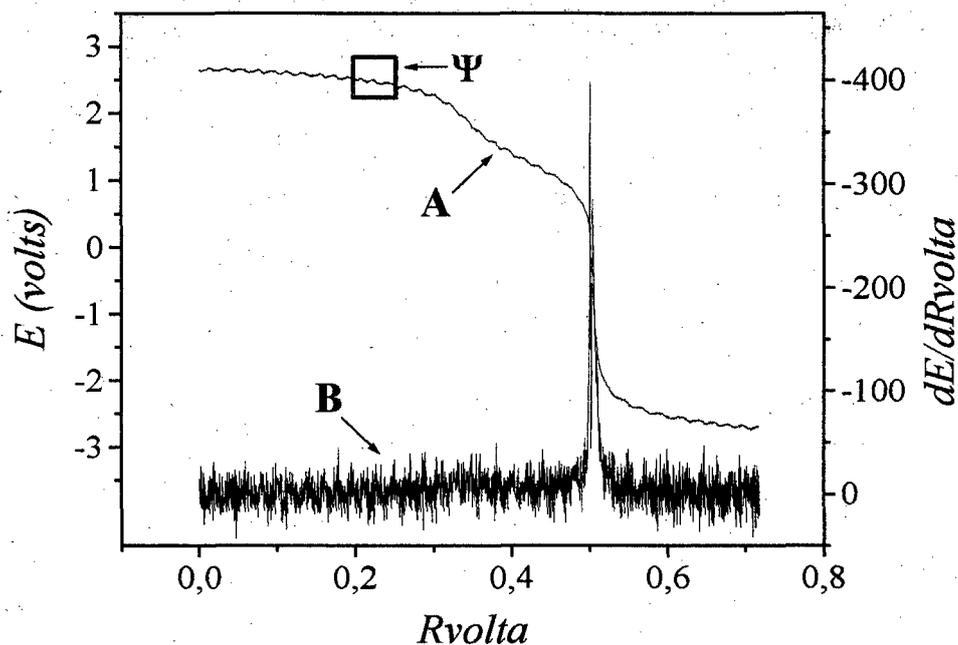


Figura 27. Curva de titulação sem filtragem digital. Titulação de mistura de ácidos clorídrico e acético com solução padronizada de NaOH (A) e sua primeira derivada (B).

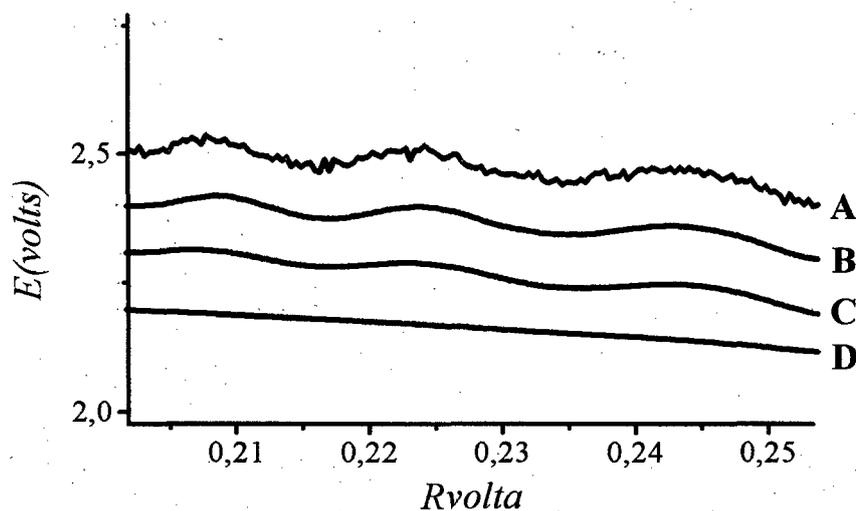


Figura 28. Detalhe do método de filtragem proposto. Região Ψ da Figura 27 ampliada. (A) curva sem filtragem, (B) 50 ciclos de filtragem, (C) 200 ciclos de filtragem e (D) 1000 ciclos de filtragem.

A Figura 29 apresenta curvas de primeira derivada A, B, C, D obtidas da mesma curva de titulação apresentada na Figura 27, a qual foi submetida a respectivamente: 0, 50, 200 e 1000 ciclos de filtragem pelo método proposto.

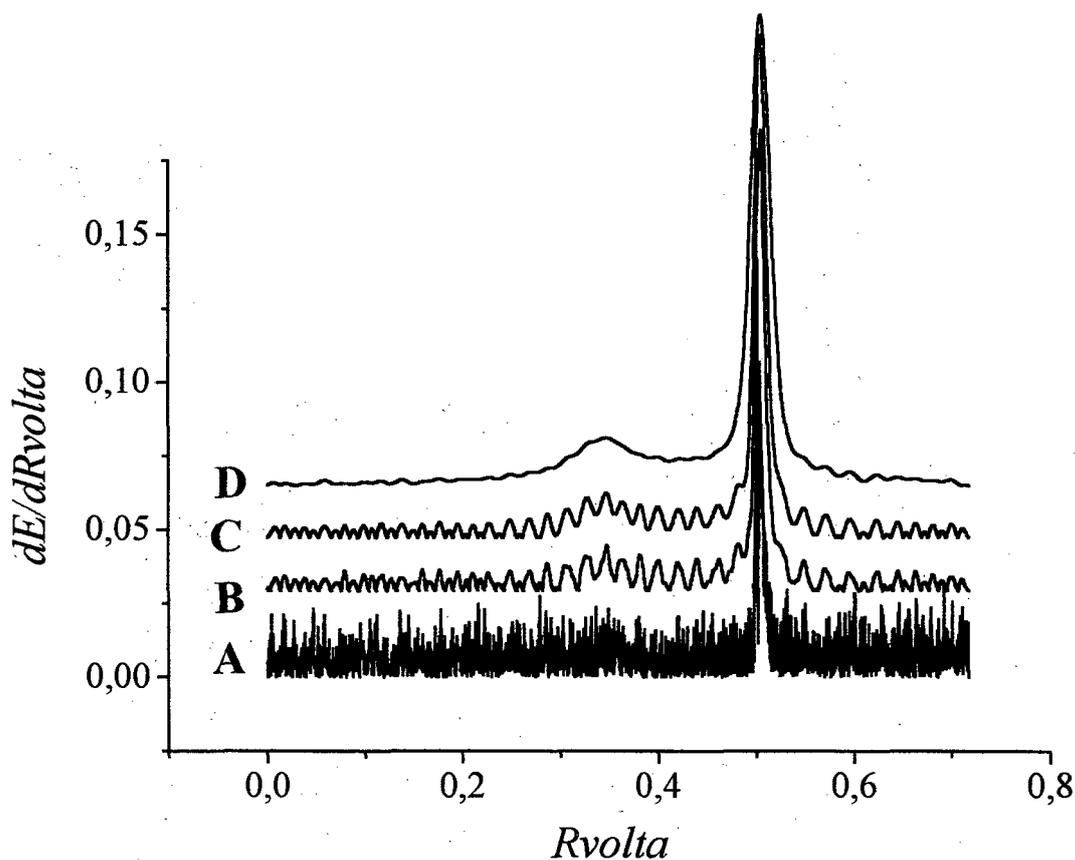


Figura 29. Variação de $n_{filt}\%$. Curvas de primeira derivada obtidas a partir da mesma curva da Figura 26 submetida a: (A) = 0; (B) = 50; (C) = 200 e (D) = 1000 ciclos de filtragem pelo algoritmo proposto.

A definição de 1000 ciclos de filtragem pode parecer elevada, contudo na maioria dos casos não é necessário o uso deste valor. A curva da Figura 27 utilizada como exemplo, foi escolhida por apresentar relação sinal/ruído muito baixa para a primeira inflexão. Para se obter a curva com esta característica, utilizou-se o valor de $n_{media}\%$ igual a 100. Como já foi citado anteriormente, o valor deste parâmetro influencia significativamente a relação sinal/ruído. Isto pode ser visualizado na Figura 30, onde são apresentadas as curvas de primeira derivada de titulações da mesma solução ácida, onde foi variado o valor de $n_{media}\%$ e mantido o valor de $n_{filt}\%$ igual a 30. Para as curvas A, B, C e D empregou-se $n_{media}\%$ igual a 100, 200, 500 e 1000, respectivamente. Nota-se que mesmo na curva B, o ruído já sofreu significativa atenuação.

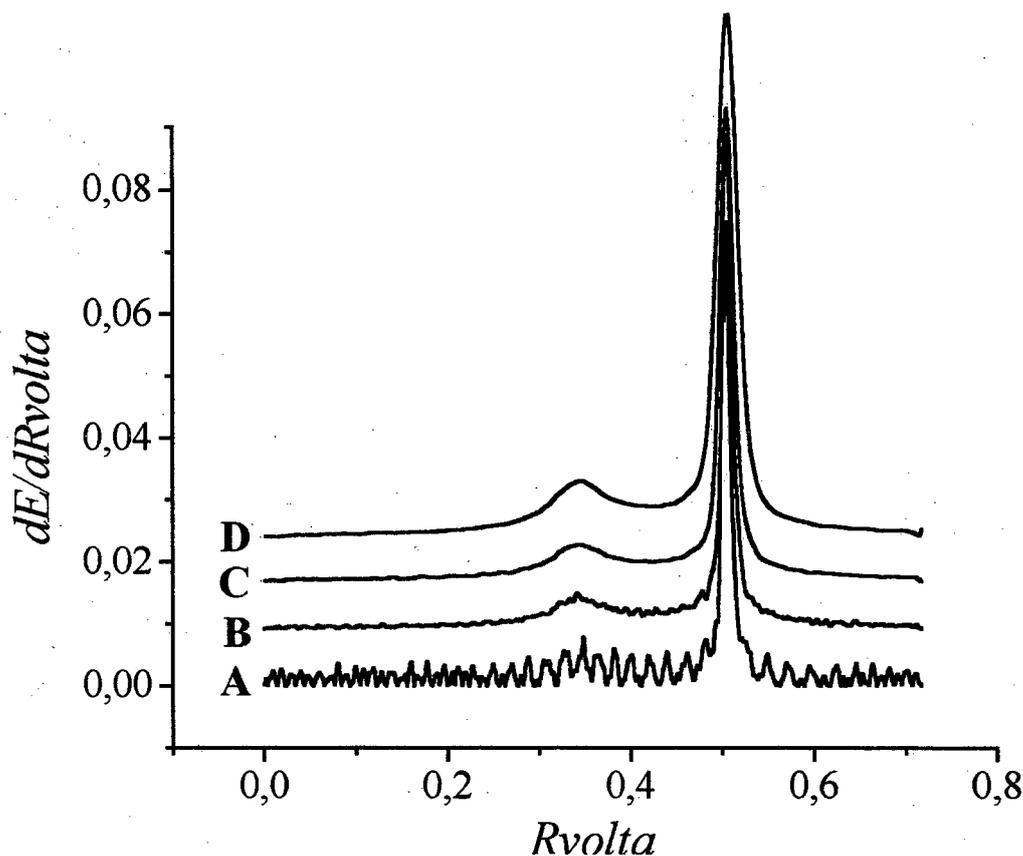


Figura 30. *Variação de $n_{media}\%$. Curvas de primeira derivada obtidas a partir de titulação de uma mesma mistura dos ácidos clorídrico e acético com hidróxido de sódio. Empregou-se $n_{filt}\%$ igual a 30 e $n_{media}\%$ igual a 100, 200, 500 e 1000 para as curvas A, B, C e D, respectivamente.*

Não existe uma regra que indique exatamente qual deve ser o valor de ajuste. Isto vai depender da habilidade do usuário em identificar a relação sinal/ruído da titulação em questão. Assim, em titulações com relação sinal/ruído elevada, pode-se definir maiores valores para $n_{filt}\%$ sem o risco de anular o sinal de interesse. Já naquelas onde a relação sinal/ruído é pequena deve-se definir menores valores para $n_{filt}\%$.

A Figura 31 apresenta a sobreposição das curvas de primeira derivada sem filtragem (A), submetidas ao processo de filtragem pelo algoritmo de Savitzky-Golay (B), média móvel (C), FFT (D) e usando-se o filtro proposto (E). Observa-se que a filtragem pelo método proposto é praticamente equivalente à filtragem feita através da FFT. Este fato é bastante relevante, visto que a FFT é considerada uma das ferramentas mais eficazes para se realizar este tipo de tarefa.

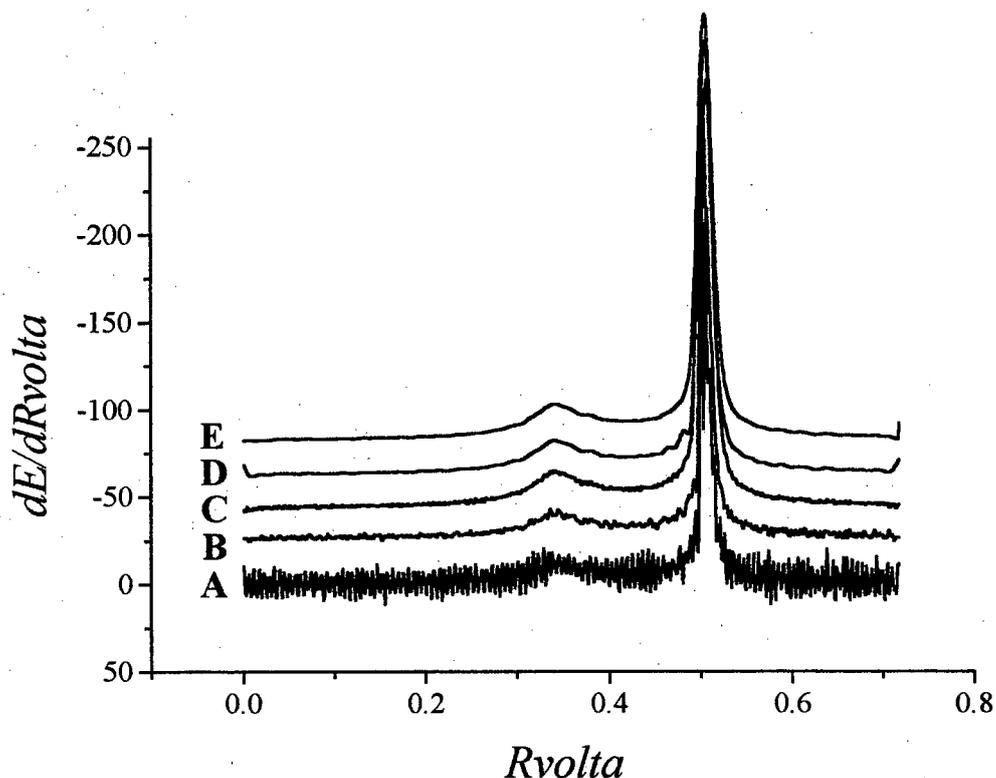


Figura 31. Métodos de filtragem tradicionais e método de filtragem proposto. (A) curva sem filtragem, (B) Savitzk-Golay, (C) média móvel, (D) FFT e (E) filtragem proposta (90 ciclos).

3.4.2 Número de vizinhança

Este parâmetro não exigiu testes específicos para avaliação de sua eficiência e seu modo de atuação já foi descrito no item 2.3.3.4.

A otimização de seu valor para aplicação em qualquer tipo de titulação é inviável, pois, deve-se defini-lo de acordo com o nível de ruídos presentes na respectiva titulação. Em alguns casos, sua definição incorreta pode resultar em erros nas titulações simultâneas.

3.5 TITULAÇÕES DE AVALIAÇÃO

3.5.1 Misturas ácidas

A Figura 32 apresenta a sobreposição das 5 curvas (A até E), relativas às titulações das misturas (HCl+CH₃COOH) nas proporções molares de (1+5) até (5+1), respectivamente, e a Figura 33 as mesmas curvas submetidas ao processo de derivação.

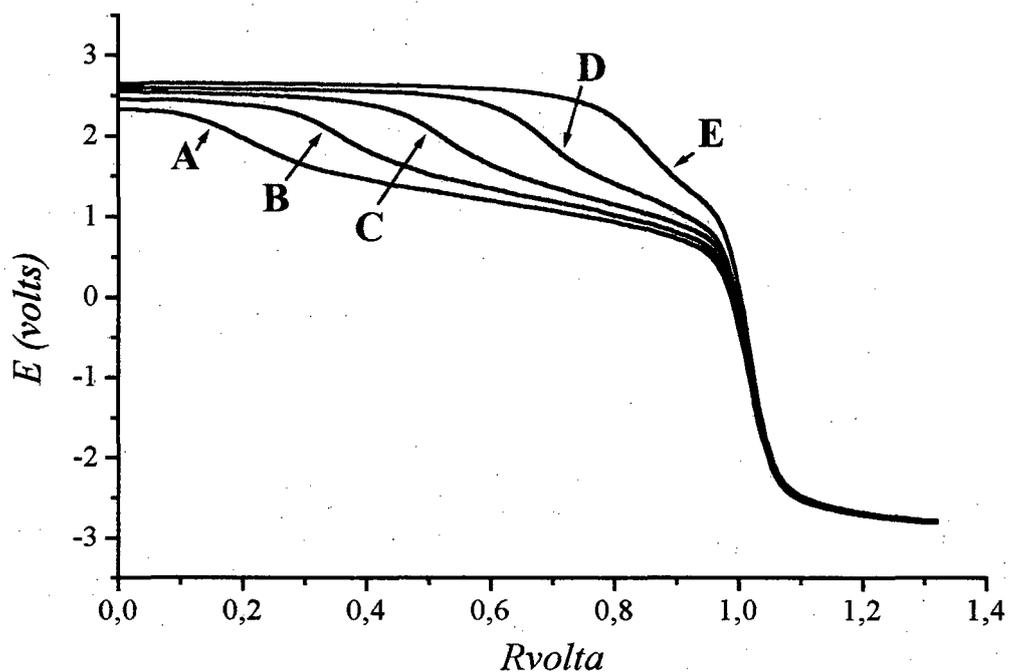


Figura 32. Sobreposição das curvas de titulação das misturas $\text{HCl}+\text{CH}_3\text{COOH}$. $A = (1+5)$, $B = (1+2)$, $C = (1+1)$, $D = (2+1)$ e $E = (5+1)$.

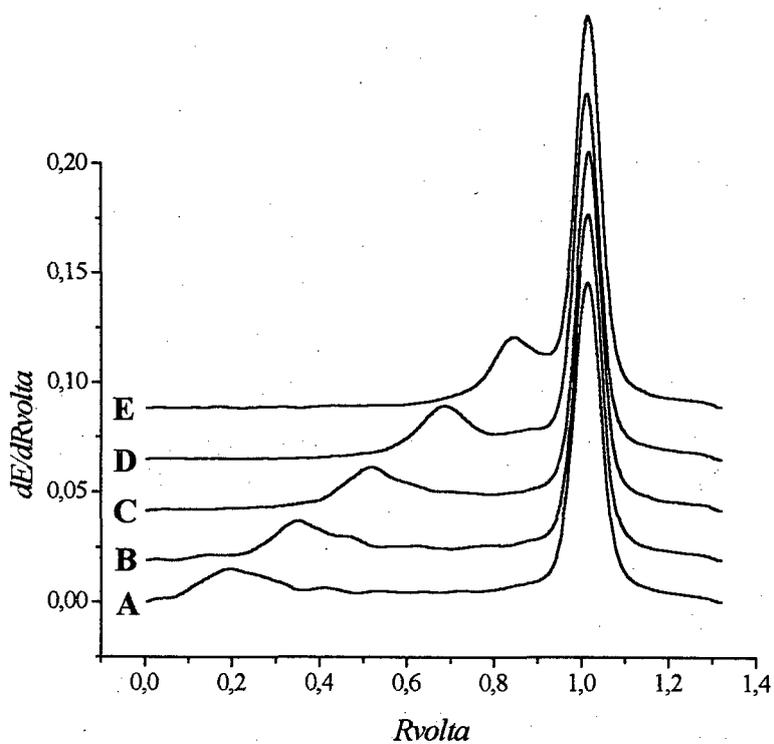


Figura 33. Sobreposição das curvas de primeira derivada das misturas $\text{HCl}+\text{CH}_3\text{COOH}$. $A = (1+5)$, $B = (1+2)$, $C = (1+1)$, $D = (2+1)$ e $E = (5+1)$.

A Tabela 17 apresenta os erros relativos na concentração de cada espécie e na concentração total em relação aos valores calculados para as proporções molares (ou volumétricas) de HCl+CH₃COOH iguais a: 1+5, 1+2, 1+1, 2+1 e 5+1. Os resultados apresentados nesta tabela, demonstram que os erros entre os valores experimentais e calculados, variaram entre +6,8 % para a concentração de HCl na proporção 1+5 e -0,1 % para a concentração do CH₃COOH na proporção 5+1. Observa-se também, que a maioria dos erros na concentração de HCl foram positivos e todos os erros na concentração de CH₃COOH foram negativos. As concentrações totais dos ácidos apresentaram erros negativos com valores absolutos similares àqueles obtidos nas titulações dos ácidos isolados.

Tabela 17. Erro% e desvio padrão relativo (RSD%, n=3) nos resultados das determinações de misturas ácidas com solução de NaOH 0,09609 mol L⁻¹.

proporção C _{HCl} + C _{CH₃COOH}	Erro% C _{HCl}	RSD% C _{HCl}	Erro% C _{CH₃COOH}	RSD% C _{CH₃COOH}	Erro% C _{total}	RSD% C _{total}
1+5	+ 6,8	1,2	- 1,9	0,4	- 0,5	0,1
1+2	+ 2,2	1,6	- 1,5	1,2	- 0,3	0,3
1+1	+ 1,1	0,1	- 1,5	0,1	- 0,3	0,1
2+1	+ 0,8	0,2	- 3,7	0,6	- 0,7	0,1
5+1	- 0,6	0,2	- 0,1	2,2	- 0,6	0,2

3.5.2 Titulações de precipitação

A Figura 34 apresenta a sobreposição das três curvas obtidas nas titulações dos íons cloreto, brometo e iodeto, realizadas nas mesmas condições operacionais e com o mesmo padrão de AgNO₃ como titulante. A ordem de insolubilidade dos haletos de prata formados é: AgI > AgBr > AgCl. Assim sendo, as curvas apresentam variação de potencial no ponto de inflexão de acordo com o esperado, ou seja, quanto mais insolúvel o haleto formado, maior a inflexão.

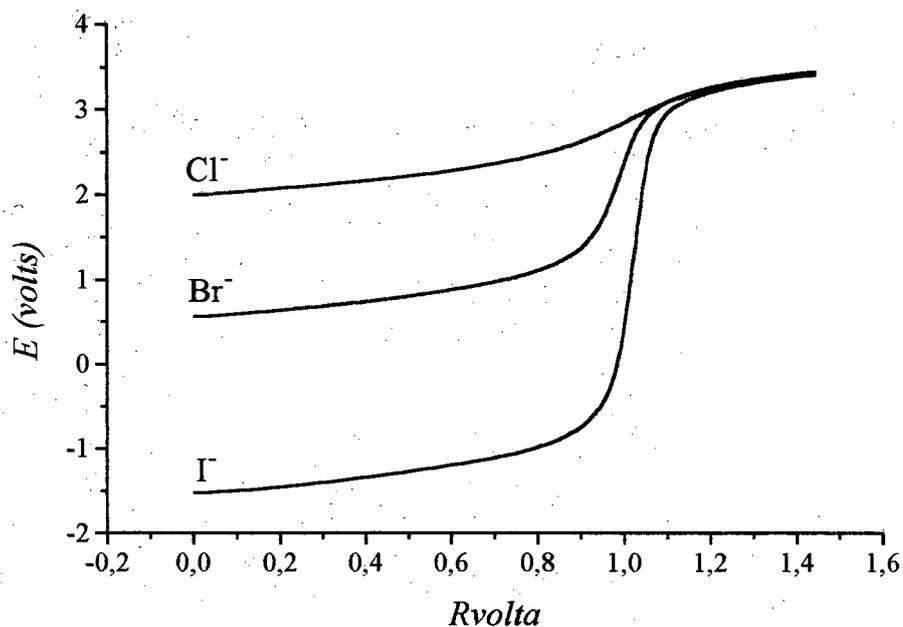


Figura 34. Curvas de titulação dos íons Cl^- , Br^- e I^- (todos $\approx 0,001 \text{ mol L}^{-1}$). Solução padrão de AgNO_3 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante.

3.5.3 Titulações de óxido-redução

A Figura 35 apresenta a curva de titulação do Fe^{2+} com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

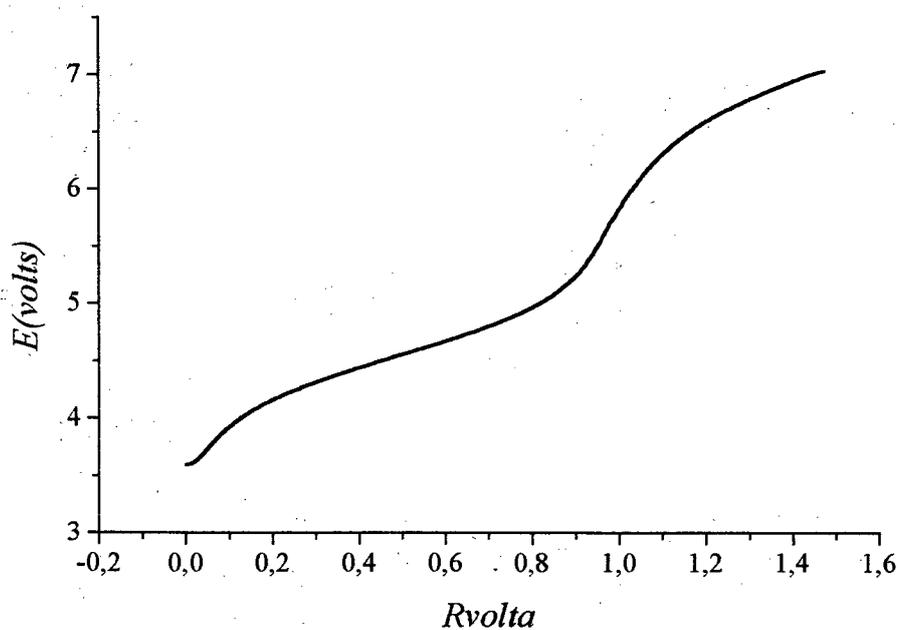


Figura 35. Curva de titulação de $\text{Fe}^{2+} \approx 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com solução padrão de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

3.6 AMOSTRADOR AUTOMÁTICO

Grande parte dos estudos realizados no amostrador foram de natureza mecânica, associada a seus algoritmos de controle. A definição do número de passos necessários para a movimentação dos braços horizontal, vertical e disco de amostras, foi feita a partir da contagem destes passos em cada motor. Para o braço vertical, fez-se a contagem dos passos entre o sensor SP1 e o frasco de amostra. De maneira análoga, contou-se o número de passos para que o braço horizontal fosse deslocado entre o sensor SP2 e o frasco de amostra. Para o disco de amostras, contou-se o número de passos entre cada frasco de amostra e o sensor SP3. Deve-se observar, que o frasco de limpeza fica sob a ponteira de amostragem, quando o disco de amostras está na posição de referência definida por SP3.

Outros parâmetros associados ao amostrador, como o tempo de limpeza da linha de captação e retorno da amostra (TLLCRA) e tempo de limpeza da linha de adição da amostra (TLLAA), exigiram estudos mais detalhados.

3.6.1 Determinação de tempos de limpeza

Como já citado, estes parâmetros são ajustados automaticamente a partir da vazão da linha de fluxo da amostra. Para isto incorporou-se ao programa equações matemáticas empíricas, onde o tempo de limpeza é obtido em função da vazão. Estas equações foram obtidas ajustando-se a melhor curva a quatro pontos experimentais do tempo de limpeza em função da vazão.

O tempo para limpeza de uma linha de fluxo a uma determinada vazão não é apenas o tempo necessário para a drenagem desta linha, pois o efeito de dispersão e aderência da solução às paredes internas do tubo faz com que este tempo seja um pouco maior. O grau de atuação destes parâmetros depende do material dos tubos, viscosidade das soluções, vazão, entre outros, tornando muito difícil a determinação de uma equação que satisfaça plenamente todas as condições operacionais. Por esta razão, deve-se ressaltar que as equações determinadas descrevem de maneira aproximada o comportamento do processo em relação ao tempo de limpeza.

Para estes estudos definiu-se uma solução *contaminante* ou *anterior* e uma solução de *limpeza* ou *posterior*. Estas soluções simulam duas amostras ácidas hipotéticas posicionadas lado a lado no disco de amostras. Como solução contaminante utilizou-se $\text{HCl} \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com alaranjado de metila e $\text{HCl} \approx 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem o indicador, como solução de limpeza. Isto visou a simulação de uma amostra diluída a ser determinada após uma amostra concentrada. O perfil de limpeza em função do tempo foi associado a um

absorvância em função do tempo (em $\lambda = 470$ nm), obtido em fluxo contínuo com célula de caminho óptico de 1 cm. Para ambos os estudos (LCRA e LAA) primeiramente realizou-se o preenchimento destas linhas com a solução contaminante.

No caso da LCRA iniciou-se o fluxo da solução de limpeza após a introdução de uma bolha de ar de 3 cm de comprimento no tubo de polietileno. Isto simulou a bolha introduzida durante a elevação da ponteira de amostragem para a troca de amostras. Iniciou-se a aquisição contínua de dados de sinal de absorvância em sincronismo com o fluxo de entrada da bolha e solução de limpeza na linha. Este procedimento foi realizado nas vazões de 1,75; 1,34; 0,91 e 0,74 mL min⁻¹ resultando nas quatro curvas (A, B, C e D respectivamente) observadas em sobreposição na Figura 36. Nota-se um brusca queda de absorvância após uma pequena elevação para as 4 vazões empregadas. Este resultado concorda plenamente com o comportamento previsto pelo modelo teórico. A presença da bolha dianteira de ar reduz de maneira significativa a dispersão longitudinal da solução produzindo um fluxo similar ao fluxo turbulento ou pistonado. A pequena elevação do sinal antes da queda deve-se à bolha de ar ao atravessar a célula de fluxo. Considerou-se como tempo de limpeza o tempo necessário para a absorvância atingir o valor de 0,1. Este valor correspondente a 10 % do sinal original da solução contaminante (Abs = 1,0), ou seja, algo análogo a 10% da concentração anterior. Assim, a linha horizontal "I" da Figura 36 define quatro pontos sobre as curvas cujas abscissas foram consideradas os intervalos de tempo necessários para que a linha fosse limpa nas respectivas vazões.

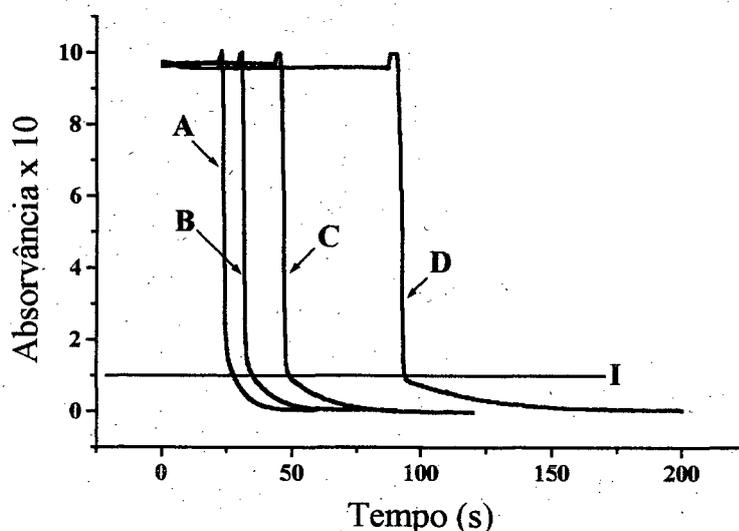


Figura 36. Sinal de absorvância em função do tempo para LCRA. Vazões (mL min⁻¹): (A) = 1,75; (B) = 1,34; (C) = 0,91 e (D) = 0,74 em presença de bolha de ar.

A Figura 37 apresenta o gráfico tempo de limpeza em função da vazão da solução de limpeza para os quatro pontos determinados. O ajuste de uma polinomial de segunda ordem produziu um coeficiente de correlação melhor do que uma regressão linear. A equação obtida foi:

$$Y = 156,95 - 160 * X + 49,5 * X^2 \quad [4]$$

$$(R = 0,9956; Y = \underline{TLLCRA} \text{ e } X = \underline{\text{vazTA}})$$

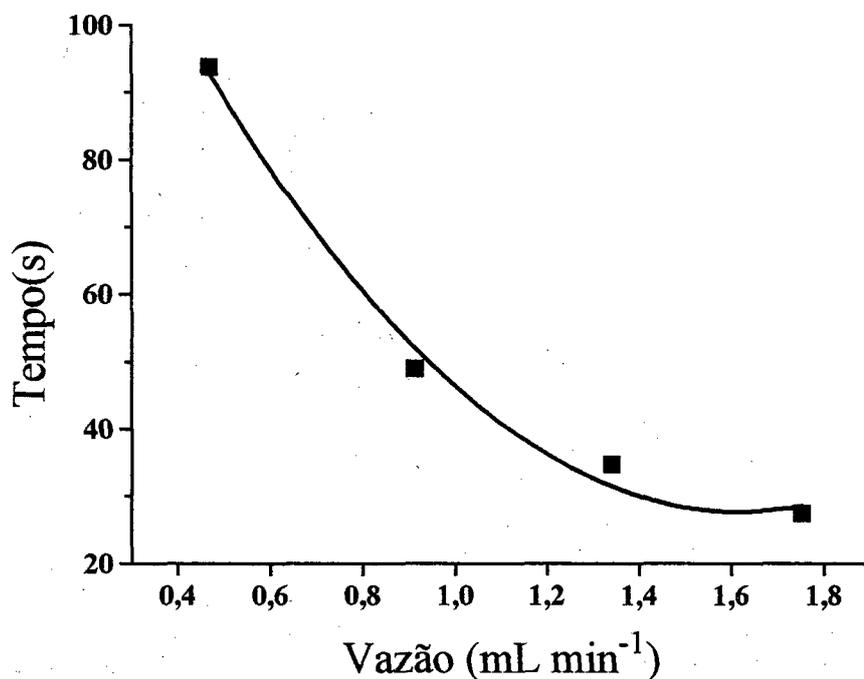


Figura 37. Tempo de limpeza vs. vazão para LCRA.

Da mesma maneira que para a LCRA, foi feito o estudo do tempo de limpeza para LAA, com a diferença que neste caso não havia a presença de bolha de ar na linha de fluxo. A Figura 38 apresenta as quatro curvas de *absorvância vs. tempo* (A, B, C e D) relativa às quatro vazões empregadas. Neste caso observa-se uma queda mais suave da absorvância devido ao efeito da dispersão o qual é mais pronunciado na ausência da bolha de ar.

A Figura 39 apresenta a curva do tempo de limpeza em função da vazão e como no caso anterior, obteve-se uma melhor correlação com o ajuste de uma polinomial de segunda ordem para os pontos experimentais.

$$Y = 73,17 - 68,96 * X + 18,52 * X^2 \quad [5]$$

$$(R = 0,9981; Y = \underline{TLLAA} \text{ e } X = \underline{\text{vazTA}})$$

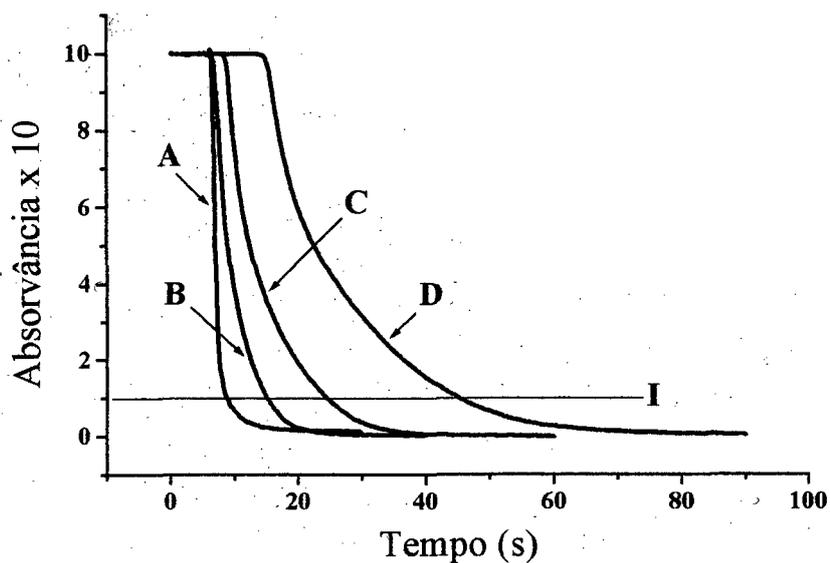


Figura 38. Absorvância vs. tempo para LAA. Vazões (ml min^{-1}): (A) = 1,75; (B) = 1,34; (C) = 0,91 e (D) = 0,74.

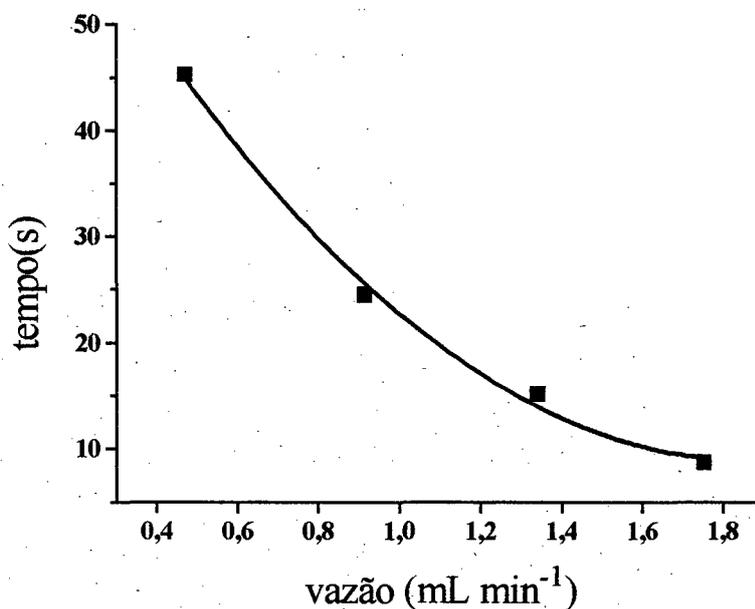


Figura 39. Tempo de limpeza vs. vazão para LAA.

As equações 1 e 2 foram incorporadas ao programa na subrotina definetempos com um intervalo de tempo adicional de 5 segundos utilizado como margem de segurança. Esta mesma margem de segurança foi utilizada no tempo de drenagem da mini-câmara.

Outro dispositivo que exigiu estudos relacionados ao tempo foi o frasco de limpeza da ponteira. Como a circulação de água neste dispositivo é feita de maneira contínua,

procurou-se a menor vazão que produzisse uma limpeza satisfatória, com o objetivo de economia de água. Para simular o frasco contaminado realizou-se seu enchimento com a mesma solução *contaminante* usada nos estudos de limpeza da LCRA e LAA. A seguir, iniciou-se a circulação contínua da solução de *limpeza* através do frasco e monitorou-se o sinal de absorvância na célula de fluxo. A célula de fluxo foi posicionada o mais próximo possível da saída do frasco de limpeza. O frasco teve sua parte superior fechada com Parafilm® para evitar a entrada de bolhas de ar. Este experimento foi realizado nas vazões de 3,40; 2,40; 1,36 e 0,68 mL min⁻¹. Os resultados encontram-se representados na Figura 40 onde pode-se observar os sinais de absorvância em função do tempo para as 4 vazões estudadas.

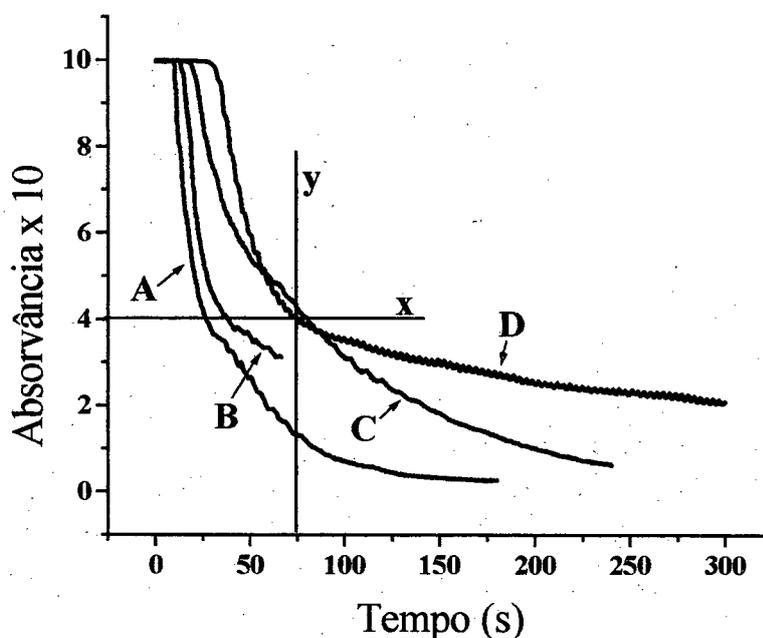


Figura 40. Absorvância da solução de limpeza em função do tempo para FL. Vazões (mL min⁻¹): A = 3,40; B = 2,40; C = 1,36 e D = 0,68.

Conforme indica a reta x, as curvas de absorvância da Figura 40 apresentam uma curvatura mais pronunciada no valor de absorvância igual a 0,4. Esta curvatura acontece em um valor de absorvância menor que a metade do valor inicial ($Abs_i = 1,0$). A menor vazão (curva D), apresenta esta curvatura no tempo de 75 segundos, conforme indica a reta y. A partir destas observações e considerando-se que a maioria das titulações acontece em períodos de tempo maiores que 75 segundos, utilizou-se a menor vazão para os estudos posteriores. Deve-se observar, que este estudo é mais qualitativo que quantitativo, pois a

limpeza do frasco nunca acontece com ele totalmente preenchido com a amostra anterior. A contaminação da água do frasco, acontece devido às pequenas quantidades de amostra que molham a parte externa e a extremidade da ponteira de amostragem. Assim, a quantidade de amostra presente no início da limpeza é muito inferior àquela utilizada neste estudo. Os estudos de contaminação inter-amostras, discutidos a seguir, foram realizados na menor vazão ($0,68 \text{ mL min}^{-1}$).

3.6.2 Contaminação inter-amostras

O teste aqui proposto, teve por objetivo de verificar a ocorrência de contaminação entre as amostras dispostas no disco do amostrador. Para isto titulou-se três amostras de HCl (A, B e C) nas concentrações aproximadas de 0,2; 0,1 e 0,05 mol L⁻¹, respectivamente, com solução de NaOH 0,1017 mol L⁻¹. Cada amostra foi titulada em triplicata em uma ordem da mais concentrada para a mais diluída. Os principais parâmetros do sistema para estas titulações estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18. PO utilizados para avaliação de contaminação inter-amostras.

<u>VTT</u> (mL)	<u>VTA</u> (mL)	<u>VD</u> (mL)	<u>velBP</u> (rpm)	<u>DITA</u> (mm)	<u>TLP</u> (s)	<u>VM</u> (rpm)
1,3	0,6	1,5	30	0,89	5	4

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos nas três replicatas de cada amostra e como pode ser observado, não houve evidência de inter-contaminação nas condições experimentais empregadas. Caso houvesse inter-contaminação, deveriam ocorrer resultados maiores nas primeiras replicatas das amostras B ou C.

Tabela 19. Concentrações de HCl em cada replicata e média, determinadas através de titulação com NaOH 0,1017 mol L⁻¹.

amostra (HCl)	C _{HCl} (mol L ⁻¹) 1ª replicata	C _{HCl} (mol L ⁻¹) 2ª replicata	C _{HCl} (mol L ⁻¹) 3ª replicata	C _{HCl} (mol L ⁻¹) média	SD (N-1)
A	0,2077	0,2088	0,2084	0,2083	0,0006
B	0,1067	0,1072	0,1062	0,1067	0,0005
C	0,0543	0,0546	0,0538	0,0542	0,0004

4. CONCLUSÕES

É muito difícil, que novas propostas apresentem apenas vantagens em relação à propostas anteriores. O sistema aqui proposto, mostrou-se bastante vantajoso em relação ao tempo de análise, consumo de reagentes e principalmente atenção do usuário.

O tempo necessário para realização de uma titulação potenciométrica pelo método tradicional, pode chegar a 20 ou 25 minutos, pois após a adição de cada alíquota do titulante, deve-se aguardar a estabilização do potencial para se efetuar a leitura. Em uma mistura, este tempo pode ser maior, pois existe a necessidade de maior número de pontos para a construção da curva de titulação. Assim, o tempo médio de 3 minutos necessário para o mesmo tipo de titulação empregando o sistema proposto é uma vantagem difícil de questionar.

Quanto ao consumo de reagentes, também observa-se uma vantagem do sistema proposto em relação ao método tradicional. Nas titulações convencionais utilizadas para padronização das soluções, gastou-se em média, 25 mL de titulante ou amostra. No sistema proposto, este consumo cai para pouco mais que 1 mL para os dois reagentes.

Quanto à automação do processo de titulação, os resultados também mostraram-se bastante vantajosos. Uma titulação realizada pelo método manual exige muita atenção do analista, pois qualquer descuido em relação ao volume das alíquotas adicionadas, pode inutilizar uma análise. O sistema proposto exige atenção durante a etapa de programação dos parâmetros que serão empregados nas titulações. Uma vez definidos de maneira correta, a atenção do analista passa a ser mínima. No modo automático, até 15 amostras diferentes podem ser tituladas com replicadas sem a intervenção do analista.

Como nem tudo pode ser vantagem, o sistema proposto apresenta, em alguns casos, resultados com precisão e exatidão piores do que o método tradicional. Com uma bureta de 50 mL, pode-se realizar titulações com $RSD\% (n=8) \approx 0,1\%$. Já com o sistema proposto, este valor fica próximo de $0,2\%$ mesmo utilizando-se tubos de pequeno diâmetro interno para a adição de titulante e amostra. Em relação à exatidão, o sistema proposto apresenta maiores erros nas titulações de misturas. Já na concentração total, ou titulações de única espécie, a exatidão das determinações fica na ordem de $\pm 0,3\%$ quando os volumes de titulante e amostra são corretamente ajustados.

Em relação à incerteza associada ao resultado, seja em termos de precisão ou exatidão, deve-se considerar o objetivo da análise, ou seja, até que ponto erros de 1 ou 2% nos resultados podem ser significativos ou não.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VAN GEMERT, J. T. Automated wet chemical analysers and their applications. *Talanta*, v. 20, p. 1045-1075, 1973.
2. ZIEGEL, H. Die selbsttätige elektrometrische Titration von Bichromat und von Ferro-Eisen. *Z. Anal. Chem.* v. 53, p. 755-762, 1914.
3. MÜLLER, R. H.; PARTRIDGE, H. M. Application of the photo-electric cell to automatic titrations, *Ind. Eng. Chem.* v. 20, n. 4, p. 428-425, April, 1928.
4. SHENK, W. E.; FENWICK, F. Eletrometric titration - device for automatically stopping at a predetermined end point. *Ind. Eng. Chem.* v. 7, n. 3, p. 194-197, May, 1935.
5. LINGANE, J. J. Automatic potentiometric titrations. *Anal. Chem.* v. 20, n. 4, p. 285-292, April, 1948.
6. HALLIKAINEN, K. E.; POMPEO, D. J. Continuous recording electrometric titrometer. *Instruments*, v. 25, p. 335-338, March, 1952.
7. BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. Continuous automated, buretless titrator with direct readout. *Anal. Chem.* v. 36, n. 8, p. 1617-1623, July, 1964.
8. 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, January, 1974.
9. NAGY, G.; TÓTH, K.; PUNGOR, E. Novel programed coulometric titration technique: chloride determination in streaming solutions. *Anal. Chem.* v. 47, n. 8, p. 1460-1462, July, 1975.
10. NAGY, G.; FEHÉR, Zs.; TÓTH, K.; PUNGOR, E. A novel titration technique for the analysis of streamed samples - the triangle-programmed titration technique. Part 3.

- Titration with electrically generated bromine. *Anal. Chim. Acta.*, v. 100, p. 181-191, 1978.
11. FEHÉR, Zs.; NAGY, G.; SLEZSÁK, I.; TÓTH, K.; PUNGOR, E. Triangle programmed coulometric flow titration with potentiometric and optical detection. *Anal. Chim. Acta.* v. 273, p. 521-530, 1993.
 12. 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.
 13. MARCOS, J.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. Automatic titrations in unsegmented flow systems based on variable flow-rate patterns. *Anal. Chim. Acta.* v. 261, p. 489-494, 1992.
 14. PARDUE, H. L.; FIELDS, B. Kinetic treatment of unsegmented flow systems. Part 1. Subjective and semiquantitative evaluations of flow-injection systems with gradient chamber. *Anal. Chim. Acta.* v. 124, p. 39-63, 1981.
 15. PARDUE, H. L.; FIELDS, B. Kinetic treatment of unsegmented flow systems. Part 2. Detailed treatment of flow-injection system with gradient chamber. *Anal. Chim. Acta.* v. 124, p. 65-79, 1981.
 16. ARNOLD, A. P.; DAIGNAULT, A. S.; RABENSTEIN, L. D. Automated equilibrium titrator based on a personal computer. *Anal. Chem.* v. 57, n. 6, p. 1112-1116, May, 1985.
 17. SILVA, M. C. R. Desenvolvimento de um sistema automático de titulação controlado por um microcomputador pessoal. *Quim. Nova*, v. 13, n. 3, p. 163-166, March, 1990.
 18. CALATAYUD, J. M.; FALCÓ, P. C.; ALBERT, R. M. Flow method for the titration of weak bases using linear titration plots. *Analyst*, v. 112, p. 1063-1066, July, 1987.

19. YARNITZKY, C. N.; KLEIN, N.; COHEN, O. Automated titrations with an alternate flow exponential speed variation system. *Talanta*, v. 40, n. 12, p. 1937-1941, 1993.
20. YARNITZKY, C. N.; KLEIN, N.; COHEN, O. Automated titrations with an alternate flow: linear speed variation system. *Instrum. Sci. Technol.* v. 23, n. 2, p. 91-102, 1995.
21. MICROQUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. *Manual de operação do sistema de aquisição de dados e controle MQI12/8PCC*, 1996.
22. BRAGA, N. C. *Curso prático de eletrônica*. Editora Saber Ltda, p. 133-137, fevereiro 1991.
23. Texas Instruments, bulletin nº DL-S7712350, p. 7-471, October, 1976.
24. BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química analítica quantitativa elementar*, Editora da Unicamp, 2ª edição, 1985.
25. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry*, Saunders College Publishing, NY, sixth edition, 1992.
26. GANZAROLLI, E. M. Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
27. MALCOLME-LAWES, D. J. *Microcomputers and laboratory instrumentation*, 2ª ed., Plenum Press, New York, 1988.
28. JACKSON, K. J.; WALTON, S. J.; CAMPBELL, D. Signal enhancement techniques for chromatography detection systems. *J. Autom. Chem.* v. 19, n. 5, p. 145-152, September-October, 1997.

29. REIS, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento.
Quím. Nova, v. 19, n. 1, p. 51-58, janeiro, 1996.

APÊNDICE

A.1 - Programa VAR_R.bas

```

CLS: npt% = 800 '** número de pontos **
Camos = .01 '** concentração da amostra (correta) **
Ctit = .01 '** concentração do titulante **
deltaX = 5 '** número de pontos de atraso na resposta do eletrodo **
VTS = 2 '*** volume total de solução tit+amostra ***
OPEN "c:\qb45\teste.dat" FOR OUTPUT AS #1
FOR Rvolta = 1 TO 30 STEP 1 '*** varia Razão Volumétrica Titulante/Amostra ***
  VTA = VTS / (Rvolta + 1) '*** volume total de amostra ****
  VTT = VTS - VTA '*** volume total de titulante ***
  pt% = (VTA * npt%) / VTT '** ponto na posicao correta ***
  pte% = pt% + deltaX '*** ponto com erro associado ***
  CAerr = Ctit * (pte% * VTT) / (npt% * VTA) '** conc. amostra errada ***
  Errelat = ((CAerr - Camos) / Camos) * 100
  PRINT #1, (VTT / VTA), Errelat
  PRINT ; (VTT / VTA), Errelat
NEXT
CLOSE #1:END

```

A.2 - Programa VAR_VAZ.bas

```

CLS: VTT = 1 '** volume total de titulante **
VTA = .9 '*** volume total de amostra ***
Camos = .1 '** concentracao da amostra (correta) **
Ctit = .1 '** concentracao do titulante **
npt% = 800
OPEN "c:\qb45\teste.dat" FOR OUTPUT AS #1
Rpe = Camos / Ctit
pt% = (Rpe * npt% * VTA) / VTT '** ponto na posicao correta ***
FOR deltaX = 0 TO 100 STEP 2 '** numero de pontos de atraso na resposta do eletrodo **
  pte% = pt% + deltaX '*** ponto com erro associado ***
  CAerr = Ctit * (pte% * VTT) / (npt% * VTA) '** conc. amostra errada ***
  Errelat = ((CAerr - Camos) / Camos) * 100
  PRINT #1, deltaX, Errelat
  PRINT ; deltaX, Errelat
NEXT
CLOSE #1:END

```

A.3 - Programa VAR_NPT.bas

```

CLS: VTT = .5 '** volume total de titulante **
VTA = .05 '*** volume total de amostra ***
Camos = .01 '** concentracao da amostra (correta) **
Ctit = .01 '** concentracao do titulante **
deltaX = 3 '** numero de pontos de atraso na resposta do eletrodo **
OPEN "c:\qb45\teste.dat" FOR OUTPUT AS #1
FOR npt% = 40 TO 500
  pt% = (VTA * npt%) / VTT '** ponto na posicao correta ***
  pte% = pt% + deltaX '*** ponto com erro associado ***
  CAerr = Ctit * (pte% * VTT) / (npt% * VTA) '** conc. amostra errada ***
  Errelat = ((CAerr - Camos) / Camos) * 100
  PRINT #1, npt%, Errelat
  PRINT ; npt%, Errelat
NEXT
CLOSE #1:END

```

A.4 - Programa TITRIS.bas

```

DECLARE SUB determinarazao ()
DECLARE SUB homogeneizador ()
DECLARE SUB pontoequivalencia ()
DECLARE SUB decresmaximos () '*** coloca todos os maximos detectados em ordem decrescente ***
DECLARE SUB padraoConcentrado ()
DECLARE SUB padraoDiluido ()
DECLARE SUB curvaResposta ()
DECLARE SUB determinaErro ()
DECLARE SUB adicionatitulante ()
DECLARE SUB amostrador (posAMOS%)
DECLARE SUB checamostrador ()
DECLARE SUB calibraCPU ()
DECLARE SUB opcoes01 ()
DECLARE SUB opcoes02 ()
DECLARE SUB opcoes03 ()
DECLARE SUB opcoes04 ()
DECLARE SUB opcoes05 ()
DECLARE SUB opcoes06 ()
DECLARE SUB mudaparametros01 ()
DECLARE SUB mudaparametros02 ()
DECLARE SUB mudaparametros03 ()
DECLARE SUB mudaparametros04 ()
DECLARE SUB mudaparametros05 ()
DECLARE SUB mudaparametros06 ()
DECLARE SUB defineLB ()
DECLARE SUB curvtempo ()
DECLARE SUB ditubos ()
DECLARE SUB ajustavazao ()
DECLARE SUB defineFE ()
DECLARE SUB telafinal ()
DECLARE SUB ordenamaximos (nmax%)
DECLARE SUB salvados ()
DECLARE SUB adicionamostra ()
DECLARE SUB filtrodigital ()
DECLARE SUB derivador ()
DECLARE SUB achamaximos ()
DECLARE SUB definetempos ()
DECLARE SUB iniciaparametros () '** cria arquivo de parametros operacionais **
DECLARE SUB entraparametros () '** entrada dos parametros operacionais **
DECLARE SUB gravaparametros ()
DECLARE SUB diluidor ()
DECLARE SUB limpezaMC ()
DECLARE SUB limpezaLA ()
DECLARE SUB pegadados (escala%, pot(), npt)
DECLARE SUB plotacurva ()
DECLARE SUB plotacurva2 ()
DECLARE SUB parametrosI () '** parametros internos **
DECLARE SUB MBV (dirMBV)
DECLARE SUB MBH (dirMBH)
DECLARE SUB MDA (posAMOS%)
DECLARE SUB zeramostrador ()
DECLARE SUB interpolador (nmax%)
DIM SHARED y%(1000) '***
DIM SHARED frase$(0 TO 15) '*** array para frases ***
DIM SHARED RTTA(4000) '*** Razoes tempo tit/amos (todos) ***
DIM SHARED RTTAMax(0 TO 15) '*** Razao tempo tit/amos maximos ***

```

```

DIM SHARED pot(4000) '*** potenciais originais ***
DIM SHARED potfil(4000) '*** potenciais apos filtragem ***
DIM SHARED potD1(4000) '*** primeira derivada ***
DIM SHARED potD1max(500) '*** maximos de potD1 ***
DIM SHARED Cesp(5) '*** concentracao das especies ***
DIM SHARED par$(50) '*** nome do parametro ***
DIM SHARED par(50) '*** valor do parametro ***
DIM SHARED re$(100) '*** nome do resultado ***
DIM SHARED res(100) '*** valor do resultado ***
DIM SHARED FMax(80) '***
DIM SHARED ord(5) '***
DIM SHARED xmax1(500) '*** pontos de maximo no eixo X antes interpolacao***
DIM SHARED xmax2(500) '*** pontos de maximo no eixo X apos interpolacao ***
DIM SHARED potdis(4000), msb(4000), lsb(4000), bs(4000), s(4000)
DIM SHARED byte(0 TO 9) '*** padroes de bits p/ acionamento dos motores ***
DIM SHARED distancia(0 TO 15) '*** distancia: amostras-frasco limpeza **
DIM SHARED FV(250) '*** fator de velocidade dos motores ***
COMMON SHARED nfrases%, V1%, V2%, V3%, V4%, VTT, VTA, VD, TTT, DITA, DISD
COMMON SHARED TTA, TD, TD2, npt, npt2%, nfilt%, nscreen%, nmax%, opcao1%
COMMON SHARED opcao2%, opcao3%, opcao4%, opcao5%, opcao6%, vazTA, vazSD
COMMON SHARED tit%, potmed, fatorM, tempo, Ctit, Rvazta, velBP, nmedia%
COMMON SHARED calibra$, PadraoC, ymedio%, ysoma%, fe%, npontos%, Tcurva, x%
COMMON SHARED ncl2%, local$, TTrep, LBinicial, LBfinal, nviz%, NTmax%
COMMON SHARED ytotal%, escala%, escAD, Tconv&, cl, ca, deltaE, y%
COMMON SHARED TLP, TLLCRA, TLLAA, dirMBV, dirMBH, dirMDA, PA, PD, PR
COMMON SHARED enable1, enable2, enable3, enable4, posMBV, posMBH, posMDA
COMMON SHARED posAMOS%, PI, PF, PP, FLC, FLA, FLR, salva$, ntit%, limp$
COMMON SHARED FVMax&, VM, janela%, modo$, looptela$, aa, bb, dd
COMMON SHARED potesq, potdir, Xesq, Xdir, CespTotal, CespSoma, deltaTotal,
COMMON SHARED RazaoErro, RazaoCerta, cx1, cy1, cx2, cy2, a, b, loopP$, nrep%, rep%
*****
'Programa "TITRIS" destinado ao controle do sistema automatico de titulacao.
*****
KEY 15, CHR$(0) + CHR$(1) '*** dec 1 = <esc> ***
ON KEY(15) GOSUB esc '*** retorna menu principal ***
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** LIGUE A BOMBA PERISTALTICA E ACIONE QUALQUER TECLA ***"
DO WHILE INKEY$ = ""
  OUT 888, 240 '*** estado alto em todas as linhas enable ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as linhas enable ***
LOOP
CALL parametrosI '*** entrada de parametros internos ***
CALL entraparametros '*** entrada de parametros do usuario ***
CALL checamostrador '*** checagem amostrador ***
OUT 888, 240 '*** estado alto em todas as linhas enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as linhas enable ***
CALL curvtempo '*** ajusta tempo da curva de tit. de acordo com vel. CPU ***
esc: '*** reinicio do ciclo principal
rep% = 0 '*** numero da replicata ***
KEY(15) ON
loopP$ = "s" '*** condicional do loop principal ***
DO WHILE loopP$ = "s" OR loopP$ = "S" '*** inicio do loop principal ***
  janela% = 1 '*** janela inicial ***
  looptela$ = "entrada" '*** condicional do loop tela ***
  DO UNTIL looptela$ = "saida" '*** inicio do loop tela ***
    OUT 888, 240: FOR i = 1 TO 10: NEXT: OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as saidas ***

```

```

SELECT CASE janela%
CASE IS = 1
  PRINT : CALL mudaparametros01: CLS
  CALL opcoes01
  INPUT " Opcao numero: ", opcao1%
  IF opcao1% = 2 THEN janela% = 5 '*** volumes de titularante ***
  IF opcao1% = 3 THEN janela% = 6 '*** volumes de amostra ***
  IF opcao1% = 9 THEN janela% = 2
  IF opcao1% = 10 THEN janela% = 3
  IF opcao1% = 11 THEN janela% = 4
CASE IS = 2
  PRINT : CALL mudaparametros02: CLS
  CALL opcoes02
  INPUT " Opcao numero: ", opcao2%
  IF opcao2% = 0 THEN janela% = 1
CASE IS = 3
  PRINT : CALL mudaparametros03: CLS
  CALL opcoes03
  INPUT " Opcao numero: ", opcao3%
  IF opcao3% = 0 THEN janela% = 1
CASE IS = 4
  PRINT : CALL mudaparametros04: CLS
  CALL opcoes04
  INPUT " Opcao numero: ", opcao4%
  IF opcao4% = 0 THEN janela% = 1
CASE IS = 5
  CALL opcoes05 '*** volumes de titularante ***
  INPUT " Opcao numero: ", opcao5%
  CALL mudaparametros05: CLS
  janela% = 1
CASE IS = 6
  CALL opcoes06 '*** volumes de amostra ***
  INPUT " Opcao numero: ", opcao6%
  CALL mudaparametros06: CLS
  janela% = 1
END SELECT
IF opcao1% = 0 THEN
  IF INP(890) = 804 THEN
    BEEP
    LOCATE 5, 5: PRINT " *** Sensores desligados ou fora de posicao ***"
    LOCATE 20, 5: PRINT " *** Pressione qualquer tecla para continuar ***"
    DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
  ELSE
    looptela$ = "saida"
  END IF
END IF
LOOP '*** final do loop tela ***
CALL gravaparametros
OUT 888, 240 '*** estado baixo nos 4 bits de dados ***
FOR i = 1 TO 10 '*** tempo para estabilizacao ***
NEXT: OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as saidas ***
IF calibra$ = "s" THEN '*** inicio da calibracao automatica ***
  calibra$ = "n"
  CLS : LOCATE 5, 5: INPUT "Limpeza das linhas de adicao de amostra (s/n)"; limp$
  IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN
    CALL zeramostrador
    posAMOS% = 1 '*** posicao do padrao concentrado no disco de amostras ***
    dirMBV = 1

```

```

    dirMBH = 1
END IF
CALL definetempos
CALL PadraoConcentrado '*** calibracao automatica ***
posAMOS% = 2 '*** posicao do padrao diluido no disco de amostras ***
CALL amostrador(posAMOS%) '*** para limpeza da LCRA e LAA ***
CALL PadraoDiluido '*** determina coordenada z (Erro) p/ terceiro ponto ***
CALL retaResposta
posAMOS% = PF '*** posicao do amostrador , posicao final ***
rep% = nrep% '*** para finalizar replicatas ***
ELSE
CALL gravaparametros
CALL definetempos '*** Define tempos a partir dos volumes ***
CALL defineFE '*** fator espera para curva de tit. na tela do micro ***
CLS : LOCATE 5, 5: INPUT "Limpar linhas da amostra (s/n)"; limp$
IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN CALL zeramostrador
posAMOS% = PI - 1 '*** posicao amostrador , "Posicao Inicial - 1" ***
DO UNTIL posAMOS% = PF '*** loop de troca de amostras ***
    ntit% = ntit% + 1 '*** numero da titulacao ***
    posAMOS% = posAMOS% + 1
    IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN CALL amostrador(posAMOS%)
    FOR rep% = 1 TO nrep% '*** loop das replicatas ***
        CLS : CALL limpezaMC
        IF TD < 0 THEN CALL diluidor '*** adiciona solvente inerte ***
        CALL adicionamostra
        CALL homogeneizador
        CALL adicionatitulante
        CALL filtrodigital
        CALL derivador
        CALL achamaximos
        CALL interpolador(nmax%) '*** det. maximos com melhor precisao ***
        CALL decresmaximos
        CALL ordenamaximos(nmax%)
        CALL pontoequivalencia
        CALL plotacurva2 '*** curva final c/ primeira derivada ***
        CALL determinaErro
        CALL telafinal
    NEXT rep% '*** final do loop das replicatas ***
    SCREEN 0: WIDTH 80, 25 '*** tela texto ***
    LOOP '*** final do loop da troca de amostras ***
END IF
SCREEN 0: WIDTH 80, 25: CLS '*** tela texto ***
LOCATE 7, 10: INPUT "*** NOVAS TITULACOES (s/n):"; loopP$
LOOP '*** final do loop principal (loopP$) ***
END '*** final do modulo principal ***

```

SUB achamaximos

```

*****
*** Determina todos os pontos sobre o eixo X onde potD1(X) , maximo ***
*****
NTmax% = 0
FOR i% = nviz% TO (npt - nviz%) '*** faixa de varredura nviz%<npt>nviz% ***
    NTmax% = NTmax% + 1 '*** incrementa numero total de maximos determinados **
    FOR j% = 1 TO nviz%
        potD1max(NTmax%) = potD1(i%) '*** atribui valor a potD1max ***
        xmax1(NTmax%) = i% '*** atribui valor a xmax1 ***
        IF (potD1(i% - j%) >= potD1(i%)) OR (potD1(i% + j%) >= potD1(i%)) THEN
            j% = nviz% '*** condicao de maximo nao foi satisfeita ***
        
```

```

potD1max(NTmax%) = 0 *** retira atribuicao de valor ***
xmax1(NTmax%) = 0 *** retira atribuicao de valor ***
NTmax% = NTmax% - 1 *** retira incremento ***
END IF
NEXT j%
NEXT i%
END SUB

```

SUB adicionamostra

```

OUT 888, 240 *** estado alto em todas as linhas enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 *** estado baixo em todas as linhas enable ***
CLS : LOCATE 5, 10: PRINT " *** CARGA AMOSTRA ***
OUT 888, enable4 *** estado alto na linha enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V3% *** liga amostra ***
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TTA *** p/ carga da amostra ***
  LOCATE 7, 10: PRINT " TTA = "; TTA; "s"
  LOCATE 9, 10: PRINT " Tempo Restante Amostra = "; TTA - CINT(TIMER - tempo)
LOOP
OUT 888, enable4 *** desliga amostra ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 *** estado baixo na linha enable ***
END SUB

```

SUB adicionatitulante

```

OUT 888, 240 *** estado alto em todas as linhas enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 *** estado baixo em todas as linhas enable ***
ysoma% = 0
x% = 0
npt = 0 *** numero total de pontos adquiridos ***
npt2% = 0 *** numero de pontos impressos na tela ***
CLS : SCREEN nscreen% *** 11 = tela grafica/480 vs. 640 **
OUT 888, enable4 *** estado alto na linha enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V2% *** liga titulante ***
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TTT *** Adicao do titulante ***
  npt = npt + 1
  CALL pegadados(escala%, pot(), npt)
  CALL plotacurva
LOOP
OUT 888, enable4 *** desliga titulante ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 *** estado baixo na linha enable ***
END SUB

```

SUB ajustavazao

```

SELECT CASE DISD *** Diametro Interno tubo Solvente ***
CASE IS = 2.79
  vazSD = .12974 + (.365378 * velBP) - (.0005708 * (velBP ^ 2))
  par(7) = DISD
  par(8) = vazSD
CASE ELSE
  DISD = par(7): BEEP *** Diametro Interno desconhecido ***
END SELECT

```

```

SELECT CASE DITA '*** Diametro Interno tubo Solvente/Amostra ***
CASE IS = .44 '*** amarelo-verde ***
  vazTA = .0116 + (.01634 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = .51 '*** laranja-amarelo ***
  vazTA = .0065 + (.02016 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = .64 '*** laranja-branco ***
  vazTA = .010725 + (.03114 * velBP) - (.0000353 * (velBP ^ 2))
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = .76 '*** preto-preto***
  vazTA = .015 + (.04058 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 1.02 '*** branco-branco ***
  vazTA = .041 + (.06263 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 1.14 '*** vermelho-vermelho***
  vazTA = .0835 + (.08687 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 1.3 '*** cinza-cinza ***
  vazTA = .06763 + (.10567 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 1.42 '*** amarelo-amarelo ***
  vazTA = .1 + (.13087 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 1.65 '*** azul-azul ***
  vazTA = .31066 + (.15811 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE IS = 2.06 '*** roxo-roxo ***
  vazTA = .2478 + (.2338 * velBP)
  par(9) = DITA
  par(10) = vazTA '*** mL/min ***
CASE ELSE
  DITA = par(9): BEEP '*** Diametro Interno desconhecido ***
END SELECT
END SUB

```

SUB amostrador (posAMOS%)

```

IF (PI <> posAMOS%) AND (PP <> posAMOS%) THEN '*** j na posicao quando PI = posAMOS% ***
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** AMOSTRADOR EM OPERACAO *** "
LOCATE 7, 10: PRINT " *** POSICAO DE LIMPEZA *** "
dirMBV = 0: CALL MBV(dirMBV) '*** eleva o braco vertical ***
OUT 888, enable4 '*** estado alto na linha enable das valvulas ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V3% '*** liga valvula da amostra ***
OUT 888, V3% '*** trava V3% ligada ***
FOR j% = 1 TO 10000: NEXT '*** tempo p/ estabilizacao da gota ***
dirMBH = 0: CALL MBH(dirMBH) '*** posicao descarte do braco horizontal ***

```

```

OUT 888, enable4 '*** desliga V3% ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable das valvulas ***
  OUT 888, enable3 '*** estado alto na linha enable do MDA ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
IF (posAMOS% - 1) > 9 THEN
  posMDA = 9
  DO UNTIL INP(890) = 201 OR INP(890) = 202 OR INP(890) = 205 OR INP(890) = 207
    IF posMDA = 1 THEN posMDA = 9
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMDA = posMDA - 1
    OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  LOOP
  IF posMDA = 1 THEN posMDA = 9
  FOR v& = 1 TO (FVMax& * 2): NEXT
  posMDA = posMDA - 1
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** adianta um passo ***
  posMDA = posMDA + 1
  FOR v& = 1 TO (FVMax& * 2): NEXT
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** retorna um passo ***
END IF
IF 0 < (posAMOS% - 1) AND (posAMOS% - 1) < 9 THEN
  posMDA = 0
  DO UNTIL INP(890) = 201 OR INP(890) = 202 OR INP(890) = 205 OR INP(890) = 207
    IF posMDA = 8 THEN posMDA = 0
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMDA = posMDA + 1
    OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  LOOP
  IF posMDA = 8 THEN posMDA = 0
  FOR v& = 1 TO (FVMax& * 2): NEXT
  posMDA = posMDA + 1
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** adianta um passo ***
  posMDA = posMDA - 1
  FOR v& = 1 TO (FVMax& * 2): NEXT
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** retorna um passo ***
END IF
OUT 888, enable3 '*** desativa bobinas ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable do MDA ***
END IF
*****
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** AMOSTRADOR EM OPERACAO *** "
LOCATE 7, 10: PRINT " *** LIMPEZA DA PONTEIRA *** "
dirMBV = 1: CALL MBV(dirMBV) '*** abaixa o braco vertical ***
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TLP '*** tempo limpeza ponteira ***
  LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; TLP - CINT(TIMER - tempo)
LOOP
*****
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** AMOSTRADOR EM OPERACAO *** "
LOCATE 7, 10: PRINT " *** LIMPEZA DA LINHA DE CAPTACAO/RETORNO *** "
LOCATE 10, 10: PRINT " *** posicionando a amostra *** "
dirMBV = 0: CALL MBV(dirMBV) '*** eleva o braco vertical ***
CALL MDA(posAMOS%) '*** posiciona a amostra ***
dirMBV = 1: CALL MBV(dirMBV) '*** abaixa o braco vertical ***

```

```

LOCATE 10, 10: PRINT " Tempo total(s) = ", CINT(TLLCRA)
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) < TLLCRA *** tempo limpeza linha captacao ***
  LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; CINT(TLLCRA - (TIMER - tempo))
LOOP
*****
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** AMOSTRADOR EM OPERACAO *** "
LOCATE 7, 10: PRINT " *** LIMPEZA DA LINHA DE ADICAO *** "
OUT 888, enable4 *** estado alto na linha enable das valvulas ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V3% OR V2% *** aciona valvula da amostra e titulante ***
FOR v& = 1 TO 500000: NEXT *** tempo p/ gota pendente ***
OUT 888, V3% OR V2% *** trava V3% e V2% ligadas ***
dirMBH = 1: CALL MBH(dirMBH) *** posiciona braco horizontal no retorno ***
LOCATE 10, 10: PRINT " Tempo total (s) = "; CINT(TLLAA)
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) < TLLAA *** tempo limpeza linha adicao ***
  LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; CINT(TLLAA - (TIMER - tempo))
LOOP
OUT 888, enable4 *** desliga todas as valvulas ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 *** estado baixo na linha enable das valvulas ***
END SUB

SUB calibraCPU
tempo = TIMER
FOR i& = 1 TO 1000000: NEXT i&
Tconv& = (.00005 * 1000000) / (TIMER - tempo)
par(23) = Tconv&
escala2% = 32
TTT = TIMER
SCREEN nscreen% *** 11 = tela grafica/480 vs. 640 pixels **
nmed1% = 500 *** primeiro ponto ***
npt = 0
tempo = 20
nmedia% = nmed1%
tempo2 = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo2) <= tempo
  npt = npt + 1
  CALL pegadados(escala2%, pot(), npt)
  CALL plotacurva
LOOP
Tcurva1 = tempo / npt
nmed2% = 1000 *** segundo ponto ***
npt = 0
tempo = 20
nmedia% = nmed2%
tempo2 = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo2) <= tempo
  npt = npt + 1
  CALL pegadados(escala2%, pot(), npt)
  CALL plotacurva
LOOP
Tcurva2 = tempo / npt
nmedM% = CINT((nmed1% + nmed2%) / 2)
TcurvaM = (Tcurva1 + Tcurva2) / 2
somax = ((nmed1% - nmedM%) ^ 2) + ((nmed2% - nmedM%) ^ 2)

```

```

somyx = ((nmed1% - nmedM%) * (Tcurva1 - TcurvaM)) + ((nmed2% - nmedM%) * (Tcurva2 -
TcurvaM))
ca = somaxy / somax  *** coeficiente angular ***
cl = TcurvaM - (ca * nmedM%) *** coeficiente linear ***
par(21) = ca
par(22) = cl
CALL gravaparametros
SCREEN 0: WIDTH 80, 25
END SUB

```

SUB checamostrador

```

estado$ = "desligado"
OUT 888, enable2 *** estado alto na linha enable do MBH ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
DO WHILE estado$ = "desligado"
  passo = 9
  IF INP(890) = 204 THEN
    FOR i% = 1 TO 15 *** 15 passos do MBH ***
      IF passo = 1 THEN passo = 9
      FOR j& = 1 TO FVMax&: NEXT
      passo = passo - 1 *** sentido horario ***
      OUT 888, enable2 OR byte(passo) *** movimenta braco horizontal ***
    NEXT i%
  END IF
  OUT 888, enable2 *** desativa bobinas ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT *** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, 0 *** estado baixo na linha enable do MBH ***
  IF INP(890) = 204 THEN
    BEEP: CLS
    LOCATE 10, 20: PRINT " *** DRIVE DESLIGADO ***"
    LOCATE 12, 12: PRINT " * Ligue o drive e pressione qualquer tecla *"
    DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
  ELSE
    estado$ = "ligado"
  END IF
LOOP
END SUB

```

SUB curvatempo

```

Tcurva = cl + nmedia% * ca *** cl = coef. linear; ca = coef. angular ***
END SUB

```

SUB decresmaximos

```

*** colocacao de todos os maximos em ordem decrescente pelos potenciais ***
'decre$ = "nao"
DO UNTIL decre$ = "sim"
  decre$ = "sim"
  FOR i% = 1 TO (NTmax% - 1)
    IF potD1max(i%) < potD1max(i% + 1) THEN
      decre$ = "nao" *** os pontos nao estao em ordem decrescente ***
      maiorp = potD1max(i% + 1)
      maiorx = xmax2(i% + 1)
      potD1max(i% + 1) = potD1max(i%)
      xmax2(i% + 1) = xmax2(i%)
      potD1max(i%) = maiorp
      xmax2(i%) = maiorx
    END IF
  NEXT i%

```

```
LOOP
END SUB
```

```
SUB defineFE **** fator de espera ***
npontos% = TTT / Tcurva
fe% = FIX(npontos% / 600) + 1 *** tela com 600 pixels na horizontal ***
END SUB
```

```
SUB defineLB **** linha de base ***
resp$ = "n"
DO UNTIL resp$ = "s" OR resp$ = "S"
  CLS : PRINT : PRINT
  PRINT " (1) coloque o eletrodo na amostra pura "
  PRINT " (2) aguarde a estabilizacao do potencial "
  PRINT " (3) pressione qualquer tecla"
  DO WHILE INKEY$ = ""
    npt = 1
    CALL pegadados(escala%, pot(), npt)
    LOCATE 7, 5: PRINT " Potencial = "; pot(1)
  LOOP
  LBinicial = 1.1 * pot(1) **** definicao da linha de base inicial ***
  PRINT : INPUT " Parametro correto (s/n)"; resp$
LOOP
resp$ = "n"
DO UNTIL resp$ = "s" OR resp$ = "S"
  CLS : PRINT : PRINT
  PRINT " (1) coloque o eletrodo no titulante puro "
  PRINT " (2) aguarde a estabilizacao do potencial "
  PRINT " (3) pressione qualquer tecla"
  DO WHILE INKEY$ = ""
    npt = 1
    CALL pegadados(escala%, pot(), npt)
    LOCATE 7, 5: PRINT " Potencial = "; pot(1)
  LOOP
  LBfinal = 1.2 * pot(1) **** definicao da linha de base final ***
  PRINT : INPUT " Parametro correto (s/n)"; resp$
LOOP
IF (LBfinal - LBinicial) <> 0 THEN
  par(17) = LBinicial
  par(18) = LBfinal
  fatorM = ABS(ytotal% / (LBfinal - LBinicial))
ELSE
  BEEP: BEEP
END IF
END SUB
```

```
SUB definetempos
TTT = CINT((VTT / vazTA) * 60) **** Tempo Total Titulante (s) ***
TTA = CINT((VTA / vazTA) * 60) **** Tempo Total Amostra (s) ***
TD = CINT((VD / vazSD) * 60) **** Tempo Solvente (s) ***
FS = 10 **** Fator de Seguranca (s) ***
TLLCRA = 15 + (157 - (160 * vazTA) + (49.5 * (vazTA ^ 2))) ****Tempo Limpeza Linha Captacao e Retorno (s) ***
TLLAA = FS + (73.17 - (68.96 * vazTA) + (18.52 * (vazTA ^ 2))) ****Tempo Limpeza Linha de Adicao **
TD = CINT(((vazTA * (TTA + TTT)) / vazSD) + TD + FS) ****tempo p/dreno mini-camara ***
TD2 = TD - FS **** tempo p/ encher de solvente a mini-camara ***
TTrep = TD + TTA + TTT + TD + (ncl2% * (TD2 + TD)) **** Tempo Total p/cada Replicata ***
END SUB
```

```

SUB derivador '*** Determina primeira derivada ponto a ponto ***
FOR i% = 1 TO (npt - 1)
  potD1(i%) = ABS(potfil(i% + 1) - potfil(i%))
NEXT i%
END SUB

```

SUB determinarazao

```

VTT = 1: VTA = .9: VD = .3: nmax% = 1 '*** valores pre-definidos ***
CALL definetempos
CLS
deci$ = "s"
DO WHILE deci$ = "s" OR deci$ = "S"
  IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN CALL amostrador(posAMOS%) '*** limpeza de LCRA e LAA ***
  limp$ = "n"
  CALL defineFE '*** fator espera ***
  CALL limpezaMC
  CALL diluidor '*** adiciona solvente inerte ***
  CALL adicionamostra
  CALL homogeneizador
  CALL adicionatitulante
  CALL filtrodigital
  CALL derivador
  CALL achamaximos
  CALL interpolador(nmax%) '** det. maximos com maior precisao **
  CALL decresmaximos
  CALL ordenamaximos(nmax%)
  Rvazta = PadraoC / (Ctit * RTTAMax(1))
  CALL plotacurva2 '*** curva final c/ primeira derivada ***
  LOCATE 6, 10: PRINT " Rvazta = "; Rvazta
  BEEP: LOCATE 13, 10: INPUT " ** Repetir calibracao? (s/n) ", deci$
LOOP
VTT = par(2): VTA = par(3): VD = par(4): nmax% = par(11)** retorna valores originais **
par(5) = Rvazta '*** nova definicao de Rvazta ***
END SUB

```

SUB diluidor

```

CLS
OUT 888, enable4 '*** estado alto na linha enable das valvulas ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V1% '*** aciona solvente ***
LOCATE 5, 10: PRINT " *** ADICAO DILUENTE ****"
LOCATE 7, 10: PRINT " Tempo diluente = "; TD; "s"
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TD
  LOCATE 9, 10: PRINT " Tempo restante diluente = "; TD - CINT(TIMER - tempo)
LOOP
OUT 888, enable4 '*** desliga solvente ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable das valvulas ***
END SUB

```

SUB ditubos

```

CLS : PRINT
PRINT " *** PADRAO DE COR --- DIAMETRO INTERNO *** "
PRINT
PRINT " *** laranja-vermelho --- di = 0,19 mm *** "
PRINT " *** laranja-azul --- di = 0,25 mm *** "
PRINT " *** laranja-verde --- di = 0,38 mm *** "

```

```

PRINT " *** verde-amarelo --- di = 0,44 mm *** "
PRINT " *** laranja-amarelo --- di = 0,51 mm *** "
PRINT " *** laranja-branco --- di = 0,64 mm *** "
PRINT " *** preto-preto --- di = 0,76 mm *** "
PRINT " *** laranja-laranja --- di = 0,89 mm *** "
PRINT " *** branco-branco --- di = 1,02 mm *** "
PRINT " *** vermelho-vermelho --- di = 1,14 mm *** "
PRINT " *** cinza-cinza --- di = 1,30 mm *** "
PRINT " *** amarelo-amarelo --- di = 1,42 mm *** "
PRINT " *** amarelo-azul --- di = 1,52 mm *** "
PRINT " *** azul-azul --- di = 1,65 mm *** "
PRINT " *** verde-verde --- di = 1,85 mm *** "
PRINT " *** purpura-purpura --- di = 2,06 mm *** "
PRINT " *** purpura-preto --- di = 2,29 mm *** "
PRINT " *** purpura-laranja --- di = 2,57 mm *** "
PRINT " *** purpura-branco --- di = 2,79 mm *** "
PRINT
PRINT " *** pressione qualquer tecla para continuar *** "
DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
END SUB

SUB entraparametros
OPEN "c:\qb45\doutor\titpar98\titris.par" FOR INPUT AS #1 *** leitura dos parametros atuais
FOR i% = 1 TO 50
INPUT #1, par(i%), par$(i%)
NEXT i%
CLOSE #1
Ctit = par(1): par$(1) = "Ctit" *** concentracao do titulante (mol/L)***
VTT = par(2): par$(2) = "VTT" *** volume total do titulante (mL)***
VTA = par(3): par$(3) = "VTA" *** volume total da amostra (mL)***
VD = par(4): par$(4) = "VD" *** volume do solvente (mL)***
Rvazta = par(5): par$(5) = "Rvazta" *** razao vazao tit/amos ***
velBP = par(6): par$(6) = "velbp" *** velocidade bp (rpm) ***
DISD = par(7): par$(7) = "DISD" *** diametro interno tubo solvente ***
vazSD = par(8): par$(8) = "vazSD" *** vazao linhas solvente e dreno, mL/min***
DITA = par(9): par$(9) = "DITA" *** diametro interno linhas titulante e amostra ***
vazTA = par(10): par$(10) = "vazTA" *** vazao linhas titulante e amostra, mL/min ***
nmax% = par(11): par$(11) = "nmax%"
nfilt% = par(12): par$(12) = "nfilt%"
nviz% = par(13): par$(13) = "nviz%"
nrep% = par(14): par$(14) = "nrep%"
ncl2% = par(15): par$(15) = "ncl2"
nmedia% = par(16): par$(16) = "num/media"
LBinicial = par(17): par$(17) = "LBini"
LBfinal = par(18): par$(18) = "LBfinal"
local$ = par$(19)
escAD = par(20): par$(20) = "escAD"
ca = par(21): par$(21) = "ca"
cl = par(22): par$(22) = "cl"
Tconv& = par(23): par$(23) = "Tconv&"
PI = par(24): par$(24) = "PI"
PF = par(25): par$(25) = "PF"
TLP = par(26): par$(26) = "TLP"
FVMax& = par(29): par$(29) = "FVMax&" *** fator de velocidade maximo ***
VM = 147690 / FVMax& *** velocidade dos motores (rpm) ***
par(30) = 0: salva$ = par$(30)
par(31) = 0: modo$ = par$(31)
a = par(32): par$(32) = "a" *** coeficiente linear ***

```

```

b = par(33): par$(33) = "b" *** coeficiente angular ***
FOR i% = 34 TO 50
  par(i%) = 0: par$(i%) = "parametro"
NEXT i%
SELECT CASE escAD
  CASE IS = .1: escala% = 16
  CASE IS = 1: escala% = 32
  CASE IS = 10: escala% = 0
END SELECT
IF (LBfinal - LBinicial) <> 0 THEN fatorM = ABS(ytotal% / (LBfinal - LBinicial))
END SUB

```

```

SUB filtrodigital
FOR i% = 1 TO npt
  potfil(i%) = pot(i%)
NEXT i%
FOR i% = 1 TO nfil% *** numero de ciclos de filtragens (ida e volta) ***
  potfil(npt + 1) = potfil(npt)
  FOR j% = 1 TO npt *** ordem crescente (ida) ***
    potfil(j%) = (potfil(j%) + potfil(j% + 1)) / 2
  NEXT j%
  potfil(0) = potfil(1)
  FOR j% = npt TO 1 STEP -1 *** ordem decrescente (volta) ***
    potfil(j%) = (potfil(j%) + potfil(j% - 1)) / 2
  NEXT j%
NEXT i%
END SUB

```

```

SUB gravaparametros
OPEN "c:\qb45\doutor\titpar98\titris.par" FOR OUTPUT AS #1
FOR i% = 1 TO 50
  PRINT #1, par(i%), par$(i%)
NEXT i%
CLOSE #1
END SUB

```

```

SUB homogeneizador
TH = 5 *** tempo para homogeneizacao ***
CLS : LOCATE 5, 10: PRINT " *** TEMPO PARA HOMOGENEIZACAO *** "
tempo = TIMER
DO WHILE TIMER - tempo < TH
  LOCATE 10, 10: PRINT " Tempo restante = ", CINT(TH - (TIMER - tempo))
LOOP *** tempo para homogeneizacao ***
END SUB

```

```

SUB iniciaparametros
OPEN "c:\qb45\doutor\titpar98\titris.par" FOR OUTPUT AS #1
FOR i% = 1 TO 50
  par$(i%) = "parametro"
  PRINT #1, par(i%), par$(i%)
NEXT i%
CLOSE #1
END SUB

```

```

SUB interpolador (nmax%)
FOR i% = 1 TO npt *** determina razao tempo tit/amostra (todas) ***
  RTTA(i%) = (i% * TTT) / (npt * TTA)
NEXT i%

```

```

FOR j% = 1 TO NTmax% '*** todos os maximos detectados ***
  FOR i = 1 TO npt
    IF i = xmax1(j%) THEN '*** determina pontos vizinhos de xmax1(j%) ***
      potD1max(j%) = potD1(i)
      potesq = potD1(i - 1) '*** pot. do primeiro ponto a esq de potD1max ***
      Xesq = (i - 1) '*** primeiro ponto a esq de potD1max ***
      potdir = potD1(i + 1) '*** pot. do primeiro ponto a dir de potD1max ***
      Xdir = (i + 1) '*** primeiro ponto a dir de potD1max ***
    END IF
  NEXT i
  aa = potD1max(j%) - potesq
  bb = potD1max(j%) - potdir
  dd = .5 + (aa / (aa + bb))
  xmax2(j%) = Xesq + dd '*** valor de X no ponto de maximo corrigido ***
NEXT j%
END SUB

```

SUB limpezaLA

```

TLLCA = 21 '*** tempo limpeza linha de captacao da amostra ***
TLLAA = 7 '*** tempo limpeza linha de adicao da amostra ***
TD2 = 22 '*** tempo p/ dreño mini-camara ***
TD2 = 20 '*** tempo p/ encher de solvente a mini-camara ***
ncl2% = 2 '*** numero de lavagens da camara ***
CLS
LOCATE 5, 10
PRINT " *** LIMPANDO LINHA DE CAPTACAO DA AMOSTRA *** "
BEEP
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TLLCA
  LOCATE 11, 10
  PRINT " Tempo restante (s) = "; TLLCA - CINT(TIMER - tempo)
LOOP
LOCATE 5, 10
PRINT " *** LIMPANDO LINHA DE ADICAO DA AMOSTRA *** "
BEEP
OUT 888, V3%
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TLLAA
  LOCATE 11, 10
  PRINT " Tempo restante (s) = "; TLLAA - CINT(TIMER - tempo)
LOOP
OUT 888, 0
END SUB

```

SUB limpezaMC

```

OUT 888, 240 '*** estado alto em todas as linhas enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as linhas enable ***
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT " *** LIMPANDO MINI-CAMARA DE TITULACAO *** "
LOCATE 7, 10: PRINT " *** CICLO NUMERO: 1 "
LOCATE 9, 10: PRINT " *** DRENAGEM *** "
OUT 888, enable4 '*** estado alto na linha enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao enable ***
OUT 888, enable4 OR V4% '*** liga dreño ***
LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo total (s) = "; CINT(TD)
tempo = TIMER
DO WHILE (TIMER - tempo) <= TD

```

```

LOCATE 12, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; CINT(TD - (TIMER - tempo))
LOOP
OUT 888, enable4 '*** desliga o dreno ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable ***
*****
FOR i% = 1 TO ncl2% '*** limpeza da mini-camara ***
  OUT 888, 240 '*** estado alto em todas as linhas enable ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, 0 '*** estado baixo em todas as linhas enable ***
  CLS : LOCATE 5, 10: PRINT " *** LIMPANDO MINI-CAMARA DE TITULACAO *** "
  LOCATE 7, 10: PRINT " *** CICLO NUMERO:"; i%
  LOCATE 9, 10: PRINT " *** ADICAO SOLVENTE *** "
  OUT 888, enable4 '*** estado alto na linha enable ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, enable4 OR V1% '*** liga solvente ***
  LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo total (s) = "; CINT(TD2)
  tempo = TIMER
  DO WHILE (TIMER - tempo) <= TD2
    LOCATE 12, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; CINT(TD2 - (TIMER - tempo))
  LOOP
  OUT 888, enable4 '*** desliga solvente ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable ***
  *****
  CLS
  LOCATE 5, 10: PRINT " *** LIMPANDO MINI-CAMARA DE TITULACAO *** "
  LOCATE 7, 10: PRINT " *** CICLO NUMERO:"; i%
  LOCATE 9, 10: PRINT " *** DRENAGEM *** "
  OUT 888, enable4 '*** estado alto na linha enable ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, enable4 OR V4% '*** liga dreno ***
  LOCATE 11, 10: PRINT " Tempo total (s) = "; CINT(TD)
  tempo = TIMER
  DO WHILE (TIMER - tempo) <= TD
    LOCATE 12, 10: PRINT " Tempo restante (s) = "; CINT(TD - (TIMER - tempo))
  LOOP
  OUT 888, enable4 '*** desliga dreno ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable ***
NEXT i%
END SUB

SUB MBH (dirMBH)
IF dirMBH = 0 THEN '*** vai para posicao de descarte ***
  posMBH = 0
  OUT 888, enable2 '*** estado alto na linha enable do MBH ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  DO UNTIL INP(890) = 200 OR INP(890) = 201 OR INP(890) = 204 OR INP(890) = 205
    IF posMBH = 8 THEN posMBH = 0
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMBH = posMBH + 1 '*** anti-horario ***
    OUT 888, enable2 OR byte(posMBH)
  LOOP
  IF posMBH = 8 THEN posMBH = 0 '*** um passo a mais por seguranca ***
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  posMBH = posMBH + 1
  OUT 888, enable2 OR byte(posMBH)

```

```

OUT 888, enable2 '*** desativa bobinas ***
ELSE
FOR i% = 1 TO PR '*** vai para posicao de retorno ***
  IF posMBH = 1 THEN posMBH = 9
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  posMBH = posMBH - 1 '*** sentido horario ***
  OUT 888, enable2 OR byte(posMBH)
NEXT i%
OUT 888, enable2 '*** desativa bobinas ***
END IF
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable do MBH ***
END SUB

```

SUB MBV (dirMBV)

```

IF dirMBV = 0 THEN '*** braco vertical em posicao desconhecida ***
  posMBV = 0 '*** indice do byte ***
  OUT 888, enable1 '*** estado alto na linha enable do MBV ***
  FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
  DO UNTIL INP(890) = 204 OR INP(890) = 205 OR INP(890) = 206 OR INP(890) = 207
    IF posMBV = 8 THEN posMBV = 0
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMBV = posMBV + 1
    OUT 888, enable1 OR byte(posMBV)
  LOOP
  IF posMBV = 8 THEN posMBV = 0 '*** um passo a mais por seguranca ***
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  posMBV = posMBV + 1
  OUT 888, enable1 OR byte(posMBV)
  OUT 888, enable1 '*** desativa bobinas ***
ELSE
FOR i% = 1 TO PA '** abaixa braco vertical ate PA (posicao amostragem) **
  IF posMBV = 1 THEN posMBV = 9
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  posMBV = posMBV - 1
  OUT 888, enable1 OR byte(posMBV)
NEXT i%
OUT 888, enable1 '*** desativa bobinas ***
END IF
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable do MBV ***
END SUB

```

SUB MDA (posAMOS%)

```

cont = 0 '*** evita torcao dos tubos do frasco de limpeza ***
OUT 888, enable3 '*** estado alto na linha enable do MDA ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***
IF posAMOS% = 0 THEN '*** posicao de limpeza ***
  posMDA = 9
  DO UNTIL INP(890) = 201 OR INP(890) = 202 OR INP(890) = 205 OR INP(890) = 207 OR cont > 250
    cont = cont + 1
    IF posMDA = 1 THEN posMDA = 9
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMDA = posMDA - 1 '*** anti-horario ***
    OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  LOOP
  IF cont > 250 THEN
    posMDA = 0

```

```

cont = 0
DO UNTIL INP(890) = 201 OR INP(890) = 202 OR INP(890) = 205 OR INP(890) = 207
  IF cont > 400 THEN
    BEEP
    STOP '*** sensor SP3 nao foi detectado ***'
  END IF
  cont = cont + 1
  IF posMDA = 8 THEN posMDA = 0
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  posMDA = posMDA + 1 '*** sentido horario ***'
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  LOOP
END IF
FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
IF posMDA <> 0 OR posMDA <> 9 THEN
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** seguranca contra inercia ***'
  OUT 888, enable3 '*** desativa bobinas ***'
END IF
END IF
*****
IF (1 <= posAMOS%) AND (posAMOS% <= 5) THEN
  FOR i% = 1 TO distancia(posAMOS%) '*** posAMOS% = numero da amostra ***'
    IF posMDA = 1 THEN posMDA = 9
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMDA = posMDA - 1
    OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  NEXT i%
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
IF posMDA <> 0 OR posMDA <> 9 THEN
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** seguranca contra inercia ***'
  OUT 888, enable3 '*** desativa bobinas ***'
END IF
END IF
*****
IF (15 >= posAMOS%) AND (posAMOS% >= 6) THEN
  FOR i% = 1 TO distancia(posAMOS%) '*** posAMOS% = numero da amostra ***'
    IF posMDA = 8 THEN posMDA = 0
    FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
    posMDA = posMDA + 1
    OUT 888, enable3 OR byte(posMDA)
  NEXT i%
  FOR v& = 1 TO FVMax&: NEXT
  OUT 888, enable3 OR byte(posMDA) '*** seguranca contra inercia ***'
  OUT 888, enable3 '*** desativa bobinas ***'
END IF
FOR t = 1 TO 10: NEXT '*** tempo para estabilizacao ***'
OUT 888, 0 '*** estado baixo na linha enable do MDA ***'
END SUB

SUB mudaparametros01
SELECT CASE opcao1%
CASE IS = 1
  INPUT "Concentracao do titular = ", Ctit
  par(1) = Ctit
CASE IS = 3
  INPUT "Volume total amostra-VTA (mL) = ", VTA
  CALL ajustavolumes
  par(3) = VTA

```

```

CASE IS = 5
CLS : PRINT : PRINT
INPUT " Calibracao automatica (A) ou manual(M) = ", calR$
PRINT : PRINT
IF calR$ = "A" OR calR$ = "a" THEN
INPUT " Concentracao do padrao = ", PadraoC
limp$ = "n"
CLS : LOCATE 5, 5: INPUT "Limpeza das linhas de adicao de amostra (s/n)"; limp$
IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN
CALL zeramostrador
posAMOS% = 1 '*** posicao do padrao concentrado no disco de amostras ***
dirMBV = 1
dirMBH = 1
END IF
CALL determinarazao '*** determina Rvazta ***
ELSE
INPUT " Rvazta = ", Rvazta
par(5) = Rvazta '*** nova definicao de Rvazta ***
END IF
CASE IS = 6
resp$ = "n"
DO UNTIL resp$ = "s" OR resp$ = "S"
CLS : PRINT : PRINT
PRINT "*** Calibracao automatica (Reta Resposta) ** "
PRINT : INPUT " Concentracao da amostra padronizada = ", PadraoC
PRINT : INPUT " Parametros corretos? (s/n) = ", resp$
calibra$ = "s" '*** calibracao automatica da reta resposta **
LOOP
CASE IS = 7
INPUT " Salvamento T/P = ", salva$
IF salva$ = "T" OR salva$ = "t" OR salva$ = "P" OR salva$ = "p" THEN
IF salva$ = "t" THEN salva$ = "T"
IF salva$ = "p" THEN salva$ = "P"
par$(30) = salva$
ELSE
salva$ = par$(30)
BEEP
END IF
CASE IS = 8
INPUT " Modo de operacao (M/A) = ", modo$
IF modo$ = "M" OR modo$ = "m" OR modo$ = "A" OR modo$ = "a" THEN
IF modo$ = "m" THEN modo$ = "M"
IF modo$ = "a" THEN modo$ = "A"
par$(31) = modo$
ELSE
modo$ = par$(31) '*** retorna ao valor original ***
BEEP
END IF
CASE IS = 12
CALL finalizador
END SELECT
END SUB

SUB mudaparametros02
SELECT CASE opcao2%
CASE IS = 1
INPUT "Velocidade BP (rpm) = ", velBP
CALL ajustavazao

```

```

par(6) = velBP
CASE IS = 2
  INPUT "DI tubo solvente(mm) = ", DISD
  CALL ajustavazao
CASE IS = 3
  INPUT "DI tubo tit/amostra(mm) = ", DITA
  CALL ajustavazao
CASE IS = 4
  CALL ditubos
CASE IS = 5
  INPUT "Numero de replicatas = ", nrep%
  par(14) = nrep%
CASE IS = 6
  INPUT "Numero ciclos limpeza MC = ", ncl2%
  par(15) = ncl2%
CASE IS = 7
  CALL defineLB
CASE IS = 8
  INPUT "Local de gravacao de resultados = ", local$
  IF local$ = "" THEN local$ = "c:\\"
  par$(19) = local$
CASE IS = 9
  resposta$ = "errado"
  DO UNTIL resposta$ = "correto"
    INPUT "Escala conversor A/D (10 ou 1 volt)= ", escAD
    SELECT CASE escAD
      CASE IS = .1: escala% = 16: resposta$ = "correto"
      CASE IS = 1: escala% = 32: resposta$ = "correto"
      CASE IS = 10: escala% = 0: resposta$ = "correto"
      CASE ELSE: BEEP: PRINT " Valor invalido !"
    END SELECT
  LOOP
  par(20) = escAD
CASE IS = 10
  CALL calibraCPU
  PRINT Tconv&
  SLEEP 2
END SELECT
END SUB

```

SUB mudaparametros03

```

SELECT CASE opcao3%
CASE IS = 1
  INPUT " Posicao inicial de amostragem = ", PI
  INPUT " Posicao final de amostragem = ", PF
  IF PF < PI THEN
    BEEP: BEEP
    PRINT : PRINT " *** Posicao Final deve ser maior ou igual a Posicao Inicial ***"
    PRINT : PRINT " Pressione qualquer tecla para continuar "
    DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
  ELSE
    par(24) = PI
    par(25) = PF
  END IF
CASE IS = 2
  INPUT " Tempo p/ limpeza ponteira (s) = ", TLP
  par(26) = TLP
CASE IS = 3

```

```

VM = 147690 / FVMax&
INPUT " Velocidade dos motores(rpm) = "; VM
FVMax& = FIX(147690 / VM)
par(29) = FVMax&
END SELECT
END SUB

```

```

SUB mudaparametros04
SELECT CASE opcao4%
CASE IS = 1
  INPUT "Numero de maximos = ", nmax%
  par(11) = nmax%
CASE IS = 2
  INPUT "Numero de filtragens = ", nfilt%
  par(12) = nfilt%
CASE IS = 3
  INPUT "Numero de vizinhos = ", nviz%
  par(13) = nviz%
CASE IS = 4
  INPUT "Numero de leituras para m,dia = ", nmedia%
  par(16) = nmedia%
  CALL curvatempo
END SELECT
END SUB

```

```

SUB mudaparametros05
SELECT CASE opcao5%
CASE IS = 1
  VTT = 1.4
CASE IS = 2
  VTT = 1!
CASE IS = 3
  VTT = .6
END SELECT
par(2) = VTT
END SUB

```

```

SUB mudaparametros06
SELECT CASE opcao6%
CASE IS = 1
  VTA = 1.2: VD = 0
CASE IS = 2
  VTA = 1.1: VD = .1
CASE IS = 3
  VTA = 1!: VD = .2
CASE IS = 4
  VTA = .9: VD = .3
CASE IS = 5
  VTA = .8: VD = .4
CASE IS = 6
  VTA = .7: VD = .5
CASE IS = 7
  VTA = .6: VD = .6
END SELECT
par(3) = VTA
par(4) = VD
END SUB

```

SUB opcoes01

```

PRINT : PRINT " ** PARAMETROS BASICOS **"
PRINT : PRINT " ** Seleccione a opcao pelo numero e pressione <enter> **"
PRINT : PRINT
PRINT " (1) Alterar Ctit (conc. tit.) ----"; par(1)
PRINT " (2) Mudar VTT (vol. tot. tit.) ----"; par(2)
PRINT " (3) Mudar VTA (vol. tot. amos.) ----"; par(3)
PRINT " (4) Volume solvente (automatico) ----"; par(4)
PRINT " (5) Calibracao da Razao (Vt/Va) ----"; par(5)
PRINT " (6) Calibracao Automatica ----"; " a = "; par(32); " /b = "; par(33)
PRINT " (7) Salvamento Total/Parcial (T/P) ---- "; salva$
PRINT " (8) Modo Manual/Automatico (M/A) ---- "; modo$
PRINT " (9) Parametros Instrumentais "
PRINT " (10) Parametros Amostrador "
PRINT " (11) Parametros Processamento "
PRINT " (12) Finalizar"
PRINT
END SUB

```

SUB opcoes02

```

PRINT : PRINT " ** PARAMETROS INSTRUMENTAIS **"
PRINT " ** Seleccione a opcao pelo numero e pressione <enter> **"
PRINT : PRINT
PRINT " (1) Alterar velocidade BP ---"; par(6)
PRINT " (2) Alterar DI tubo solv/dreno ---"; par(7); " -- vazSD = "; par(8)
PRINT " (3) Alterar DI tubo tit/amostra ---"; par(9); " -- vazTA ="; par(10)
PRINT " (4) Tabela de diametros de tubos "
PRINT " (5) Alterar número de replicatas ---"; par(14)
PRINT " (6) Alterar ciclos limpeza MC ---"; par(15)
PRINT " (7) Ajustar pot. inicial e final ---"; " Ei="; par(17); " Ef="; par(18)
PRINT " (8) Alterar local de resultados --- "; par$(19)
PRINT " (9) Alterar escala conversor A/D ---"; par(20)
PRINT " (10) Calibrar p/ velocidade CPU ---"
PRINT
END SUB

```

SUB opcoes03

```

PRINT : PRINT " ** PARAMETROS DO AMOSTRADOR **"
PRINT : PRINT " ** Seleccione a opcao pelo numero e pressione <enter> **"
PRINT : PRINT
PRINT : PRINT
PRINT " (1) Posicao inicial e final de amostragem ---"; "("; par(24); ")-("; par(25); ")"
PRINT " (2) Alterar tempo limpeza ponteira (s) ---"; par(26)
PRINT " (3) Alterar velocidade dos motores (rpm) ---"; VM
PRINT
END SUB

```

SUB opcoes04

```

PRINT : PRINT " ** PARAMETROS DE PROCESSAMENTO **"
PRINT " ** Seleccione a opcao pelo numero e pressione <enter> **"
PRINT : PRINT
PRINT " (1) Alterar numero de maximos ---"; par(11)
PRINT " (2) Alterar numero de filtragens ---"; par(12)
PRINT " (3) Alterar numero vizinhanca ---"; par(13)
PRINT " (4) Alterar numero total p/media ---"; par(16)
PRINT
END SUB

```

SUB opcoes05

```
CLS : PRINT : PRINT " ** SELECAO VOLUME DE TITULANTE ***"
PRINT " ** Selecione a opcao pelo numero e pressione <enter> ***"
PRINT : PRINT
PRINT " (1) 1,4 mL"
PRINT " (2) 1,0 mL"
PRINT " (3) 0,6 mL"
PRINT
END SUB
```

SUB opcoes06

```
CLS : PRINT : PRINT " ** SELECAO VOLUME DE TITULANTE ***"
PRINT " ** Selecione a opcao pelo numero e pressione <enter> ***"
PRINT : PRINT
PRINT " (1) 1,2 mL"
PRINT " (2) 1,1 mL"
PRINT " (3) 1,0 mL"
PRINT " (4) 0,9 mL"
PRINT " (5) 0,8 mL"
PRINT " (6) 0,7 mL"
PRINT " (7) 0,6 mL"
PRINT
END SUB
```

SUB ordenamaximos (nmax%)

```
**** Ordena apenas os maximos definidos pelo usuario ****
IF nmax% > NTmax% THEN nmax% = NTmax% **** caso detectado NTmax% < nmax% ****
FOR i% = 1 TO nmax% **** Razões tempo tit./amostra maximo = RTTAMax ****
  RTTAMax(i%) = (xmax2(i%) * TTT) / (npt * TTA)
NEXT i%
cres$ = "nao"
DO UNTIL cres$ = "sim" **** ordem crescente dos maximos em relacao a abscissa****
  cres$ = "sim"
  RTTAMax(nmax% + 1) = 1000 ****numero muito elevado em relacao a RTTAMax possiveis **
  FOR i% = 1 TO nmax% **** numero de maximos definidos pelo usuario ****
    IF RTTAMax(i%) > RTTAMax(i% + 1) THEN
      cres$ = "nao" **** os pontos nao estao em ordem crescente ****
      Rmaior = RTTAMax(i%)
      RTTAMax(i%) = RTTAMax(i% + 1)
      RTTAMax(i% + 1) = Rmaior
    END IF
  NEXT i%
LOOP
END SUB
```

SUB PadraoConcentrado

```
deci$ = "s"
DO WHILE deci$ = "s" OR deci$ = "S"
  nmax% = 1 **** valor pr,-estabelecido pelo programa ****
  IF limp$ = "s" OR limp$ = "S" THEN CALL amostrador(posAMOS%) **** para limpeza da LCRA e LAA ****
  limp$ = "n"
  CALL defineFE **** fator espera ****
  CALL limpezaMC
  CALL diluidor **** adiciona solvente inerte ****
  CALL adicionamostra
  CALL homogeneizador
  CALL adicionatitulant
```

```

CALL filtrodigital
CALL derivador
CALL achamaximos
CALL interpolador(nmax%) '** det maximos com maior precisao **
CALL decresmaximos
CALL ordenamaximos(nmax%)
CALL pontoequivalencia '*** AE ***
CALL plotacurva2 '*** curva final c/ primeira derivada ***
cx1 = Ctit / PadraoC '*** coordenada x do primeiro ponto da reta **
cy1 = Ctit / Cesp(1) '*** coordenada y do primeiro ponto da reta **
LOCATE 6, 10: PRINT " Cesp(", 1; ") = "; Cesp(1); "mol/L"
LOCATE 7, 10: PRINT " PadraoC = "; PadraoC; "mol/L"
BEEP: LOCATE 13, 10: INPUT " ** Repetir calibracao? (s/n) ", deci$
LOOP
nmax% = par(11) '** retorno ao valor original ***
CALL gravaparametros
END SUB

```

SUB PadraoDiluido

```

deci$ = "s"
DO WHILE deci$ = "s" OR deci$ = "S"
  nmax% = 1 '** Valor pre-estabelecido pelo programa ***
  CALL definetempos
  CALL defineFE '*** fator espera p/plotagem na tela ***
  CALL limpezaMC
  CALL diluidor '*** adiciona solvente inerte ***
  CALL adicionamostra
  CALL homogeneizador
  CALL adicionatitulante
  CALL filtrodigital
  CALL derivador
  CALL achamaximos
  CALL interpolador(nmax%)
  CALL decresmaximos
  CALL ordenamaximos(nmax%)
  CALL pontoequivalencia
  CALL plotacurva2 '*** curva final c/ primeira derivada ***
  padraoD = PadraoC / 6 '*** fator de diluicao do padrao concentrado ***
  cx2 = Ctit / padraoD '*** coordenada x do segundo ponto da reta **
  cy2 = Ctit / Cesp(1) '*** coordenada y do segundo ponto da reta **
  LOCATE 6, 10: PRINT " Cesp(", 1; ") = "; Cesp(1); "mol/L"
  LOCATE 7, 10: PRINT " PadraoD = "; PadraoD; "mol/L"
  BEEP: LOCATE 13, 10: INPUT " ** Repetir calibracao? (s/n) ", deci$
LOOP
nmax% = par(11) '** retorno ao valor original ***
CALL gravaparametros
END SUB

```

SUB curvaResposta

```

b = (cy2 - cy1) / (cx2 - cx1) '** coeficiente angular da curva-resposta **
a = cy1 - (b * cx1) '*** coeficiente linear da curva-resposta ***
par(32) = a
par(33) = b
CALL gravaparametros
END SUB

```

SUB determinaErro

```

CespTotal = Ctit * Rvazta * RTTAMax(nmax%) '***concentracao total das especies c/erro **
RazaoErro = Ctit / CespTotal '*** razao (Ctit/Conc. total) errada ***

```

```

RazaoCerta = (RazaoErro - a) / b '*** razao (Ctit/Conc. total) corrigida pela curva-resposta ***
CespTotal = Ctit / RazaoCerta '***concentracao total das especies corrigida **
CespSoma = 0 '*** somatorio das concentracoes das especies determinadas ***
FOR i% = 1 TO nmax%
  RazaoErro = Ctit / Cesp(i%) '*** razao (Ctit/Conc. total) errada p/ cada especie ***
  RazaoCerta = (RazaoErro - a) / b '*** razao (Ctit/Conc. total) corrigida pela curva-resposta ***
  Cesp(i%) = Ctit / RazaoCerta '***concentracao total das especies corrigida **
  CespSoma = CespSoma + Cesp(i%)
NEXT i%
deltaTotal = CespTotal - CespSoma '*** diferenca entre as concentracoes totais **
FOR i% = 1 TO nmax%
  deltaX = (Cesp(i%) * deltaT) / CespT '*** diferenca para cada especie **
  Cesp(i%) = Cesp(i%) + deltaX '*** correção da concentracao **
NEXT i%
END SUB

```

SUB parametrosI '*** parametros internos ***

```

VTT = 1 '*** volume total de titulante ***
limp$ = "n" '*** limpeza das linhas da amostra default ***
fe% = 1 '*** fator de espera "default" ***
calibra$ = "n" '*** calibracao automatica da razao de vazoes **
ntit% = 0 '*** numero da titulacao ***
nscreen% = 11 '*** 480 vs. 640 pixels ***
salva$ = "T" '*** condicao default de salvamento total ***
enable1 = 16: enable2 = 32: enable3 = 64: enable4 = 128
byte(1) = 1: byte(2) = 3: byte(3) = 2: byte(4) = 6
byte(5) = 4: byte(6) = 12: byte(7) = 8: byte(8) = 9
PA = 96 '*** Posicao de Amostragem ***
PR = 64 '*** Posicao de Retorno ***
posAMOS% = 0 '*** Numero da amostra ***
distancia(0) = 0: distancia(1) = 25: distancia(2) = 50
distancia(3) = 75: distancia(4) = 100: distancia(5) = 125
distancia(6) = 250: distancia(7) = 125: distancia(8) = 200:
distancia(9) = 175: distancia(10) = 150: distancia(11) = 125
distancia(12) = 100: distancia(13) = 75: distancia(14) = 50
distancia(15) = 25
V1% = 1: V2% = 2: V3% = 4: V4% = 8 '*** solv/tit/amos/dreno ***
SELECT CASE nscreen%
  CASE IS = 11
    xtotal% = 640
    ytotal% = 480
END SELECT
END SUB

```

SUB pegadados (escala%, pot(), npt)

```

amos% = 8
ret% = 0
FOR i% = 1 TO nmedia%
  OUT 784, (escala% OR amos%) ' ** 8 = 00001000, seleciona canal 1 e escala 1 volts.
  OUT 784, (escala% OR ret%) ' ** 0 = 00000000, congela sinal analogico entrada conversor.
  OUT &H30C, 0 ' **dispara o inicio da conversao
  FOR j& = 1 TO Tconv&: NEXT j& '***tempo p/ conversao a/d; XT = 1 to 4**
  msb(i%) = INP(&H30C) '***leitura byte mais significativo
  lsb(i%) = INP(&H30D) '***leitura byte menos significativo
NEXT i%
somapot = 0
FOR i% = 1 TO nmedia%
  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)
potdis(i%) = (((msb(i%) * 16) + (lsb(i%) / 16)) * s(i%) * 10) / 4095 'obtencao dos potenciais discretos
somapot = somapot + potdis(i%) 'soma os potenciais discretos
NEXT i%
pot(npt) = somapot / nmedia% '** pot. medio das medidas discretas **
END SUB

```

SUB plotacurva

```

LOCATE 2, 5: PRINT "TTT = "; TTT; "s"
LOCATE 2, 30: PRINT "T rest. = "; CINT(TTT - (TIMER - tempo))
LOCATE 2, 45: PRINT "s"
LOCATE 2, 55: PRINT "pot = "; pot(npt)
LOCATE 4, 5: PRINT deltaE, y%, fatorM, LBinicial
deltaE = ABS(pot(npt) - LBinicial)
y% = 470 - CINT(deltaE * fatorM)
ysoma% = ysoma% + y%
ymedio% = ysoma% / fe%
x% = x% + 1
IF x% = fe% THEN '*** fe% = fator de espera ***
ysoma% = 0
x% = 0
npt2% = npt2% + 1
PSET (npt2%, ymedio%)
ELSE
ysoma% = ysoma%
x% = x%
npt2% = npt2% + 0
PSET (1, 100)
END IF
END SUB

```

SUB plotacurva2

```

CLS : k% = 0
FOR i% = 1 TO npt2%
somapot = 0
somapotD = 0
FOR j% = 1 TO fe%
k% = k% + 1
somapot = somapot + pot(k%)
somapotD = somapotD + potD1(k%)
NEXT j%
potmed = somapot / fe%
potmedD = somapotD / fe%
deltaE = ABS(potmed - LBinicial)
y1% = 470 - CINT(deltaE * fatorM)
y2% = 470 - CINT(potmedD * fatorM)
PSET (i%, y1%)
PSET (i%, y2%)
NEXT i%
END SUB

```

SUB pontoequivalencia

```

RTTAMax(0) = 0

```

```

FOR i% = 1 TO nmax%
  Cesp(i%) = Ctit * Rvazta * (RTTAMax(i%) - RTTAMax(i% - 1))
NEXT i%
END SUB

SUB salvados
CespT = 0  *** concentracao total das especies quimicas ***
FOR i% = 1 TO nmax%
  re$(i%) = "Cesp": res(i%) = Cesp(i%)  *** concentracao de cada especie ***
  CespT = CespT + Cesp(i%)  *** concentracao total das especies quimicas ***
NEXT i%
re$(nmax% + 1) = "CespT": res(nmax% + 1) = CespT
re$(nmax% + 2) = "TTT": res(nmax% + 2) = TTT
re$(nmax% + 3) = "TTA": res(nmax% + 3) = TTA
re$(nmax% + 4) = "TTrep": res(nmax% + 4) = TTrep
re$(nmax% + 5) = "npt": res(nmax% + 5) = npt
re$(nmax% + 6) = "NTmax%": res(nmax% + 6) = NTmax%
j% = (nmax% + 6)
FOR i% = 1 TO NTmax%  *** considera todos os maximos detectados ***
  j% = j% + 1
  re$(j%) = "maximo": res(j%) = xmax1(i%)
NEXT i%
IF j% < 50 THEN
  FOR i% = (j% + 1) TO 50
    re$(i%) = "resultado": res(i%) = 0
  NEXT i%
END IF
dia$ = MID$(DATE$, 4, 2): me$ = MID$(DATE$, 1, 2): ano$ = MID$(DATE$, 9, 2)
hora$ = MID$(TIME$, 1, 2): minuto$ = MID$(TIME$, 4, 2)
IF salva$ = "T" THEN  *** salva tudo (default) ***
  arqT$ = dia$ + me$ + hora$ + minuto$ + "." + ano$ + "T"  *** arquivo total ***
  OPEN local$ + arqT$ FOR OUTPUT AS #2  *** arquivo para salvamento total ***
  FOR i% = 1 TO npt
    IF i% <= 50 THEN
      P$ = par$(i%): P = par(i%)
      r$ = re$(i%): r = res(i%)
    ELSE
      P$ = "parametro": r$ = "resultado"
    END IF
    Rvolta = RTTA(i%) * Rvazta
    PRINT #2, Rvolta, pot(i%), potfil(i%), potD1(i%), P$, P, r$, r  *** salva tudo ***
  NEXT i%
  CLOSE #2
ELSE  *** salvamento parcial ***
  IF posAMOS% = PI AND rep% = 1 THEN  *** o primeiro salva tudo ***
    arqP1$ = dia$ + me$ + hora$ + minuto$ + "." + ano$ + "P"  *** arquivo parcial parametros***
    OPEN local$ + arqP$ FOR OUTPUT AS #2
    FOR i% = 1 TO npt
      IF i% <= 50 THEN
        P$ = par$(i%): P = par(i%)
        r$ = re$(i%): r = res(i%)
      ELSE
        P$ = "parametro"
        r$ = "resultado"
      END IF
      Rvolta = RTTA(i%) * Rvazta
      PRINT #2, Rvolta, pot(i%), potfil(i%), potD1(i%), P$, P, r$, r
    NEXT i%
  END IF

```

```

CLOSE #2
ELSE
  arqP2$ = dia$ + me$ + hora$ + minuto$ + "." + ano$ + "P " *** arquivo parcial dados **
  OPEN local$ + arqP2$ FOR APPEND AS #2
  FOR i% = 1 TO nmax%
    PRINT #2, posAMOS%, rep%, Cesp(i%) **** concentracao de cada especie ***
  NEXT
  PRINT #2, posAMOS%, rep%, CespT **** concentracao total ***
  CLOSE #2
END IF
END IF
END SUB

SUB telafinal
IF modo$ = "A" THEN CALL salvadados *** modo automatico **
IF modo$ = "M" THEN **** modo manual ***
  rep% = nrep% **** para finalizar o loop das replicatas ***
  posAMOS% = PF **** para finalizar a troca de amostras ***
  FOR i% = 1 TO nmax%
    LOCATE (i% + 5), 10: PRINT " Cesp(", i%; ") = "; Cesp(i%); "mol/L"
  NEXT i%
  LOCATE (i% + 5), 10: PRINT "CespT = "; CespT; "CespTT = "; CespTT; "CespTTT = "; CespTTT
  LOCATE 16, 10: PRINT "a = ", a
  LOCATE 17, 10: PRINT "b = ", b
  BEEP: LOCATE 13, 10: INPUT " ** Salvar resultado (s/n) ", deci$
  IF deci$ = "s" OR deci$ = "S" THEN CALL salvadados
END IF
END SUB

SUB zeramostrador
dirMBV = 0: CALL MBV(dirMBV) ' *** zera braco vertical ***
OUT 888, enable4 **** estado alto na linha enable ***
FOR t = 1 TO 10: NEXT **** tempo para estabilizacao ***
OUT 888, enable4 OR V3% **** liga rapidamente a valvula da amostra ***
OUT 888, V3% **** trava V3% ligada durante movimento do braco horizontal ***
FOR j% = 1 TO 10000: NEXT **** tempo p/ estabilizacao da gota ***
dirMBH = 0: CALL MBH(dirMBH) **** zera braco horizontal (posicao descarte)***
OUT 888, enable4 **** desliga V3% ***
OUT 888, 0 **** estado baixo na linha enable ***
dirMDA = 0: posAMOS% = 0: CALL MDA(0)**** zera disco de amostras ***
**** termina com frasco de limpeza sob a ponteira de amostragem ***
limp$ = "s" **** limpeza de LCRA ***
END SUB

```