

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE,
DEFENDIDA POR ILDENIZE BARBOSA DA SILVA CUNHA, E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA.**

Campinas, 01 de junho de 1994


Dr. Celio Pasquini

**MANIPULAÇÃO GRAVIMÉTRICA
AUTOMÁTICA DE SOLUÇÕES**

Tese de Doutorado
Ildenize B. S. Cunha $\pi / 914 / \pi.c$

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini X

A meus pais,
José Gomes (in memoriam) e Mariêta,
e meus irmãos José Ivan e Ilzeni

A Sergio, Juliana e Tais,
pela força, carinho e estímulo

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Célio Pasquini pela paciência, ensinamentos, dedicação, enfim, toda gratidão por ter me dado a chance de realizar um trabalho enaltecido acompanhado de uma excelente orientação que muito contribuiu para o meu aprendizado.

- Ao meu grupo de trabalho que desde o início mostrou solidariedade, interesse e principalmente amizade. Com carinho ofereço minha gratidão à Paulão, Jarbas, Ronei, Ivo, Lori, Efraim, Ileana e Belato.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos auxílios concedidos.

- Pela força sempre presente, incentivo e verdadeira amizade de Bell Bueno e Solange Cadore

- Ao incentivo constante e amizade de Cida, Adriana, Lorena, Beth, Nívia e Maria.

- A Billy e Paulo pela maneira sempre solícita de ajudar nos trabalhos do laboratório, e pela amizade.

- Ao Prof. Dr. Wilson Jardim pelo empréstimo de material durante todo o trabalho.

- Ao Prof. Dr. Graciliano de Oliveira Neto pela gentileza em emprestar o eletrodo de platina e o biamperímetro.

- Ao laboratório central da SANASA, em especial à Adriana C. Massruha pela colaboração nas análises de fluoreto em água potável.

- A RIPASA pela cessão das amostras de polpa, em especial a Altair M. Pereira e Otávio Mambrini.

- A ACATEC por nos ter cedido a balança.

- Ao Prof. Dr. Mathieu Tubino e seu orientado Ivânio pelas valiosas informações na determinação do número kappa.

- Aos funcionários da oficina mecânica pelas confecções das peças.

- A Laurindo, Iara, Normélia e Paula pela boa vontade e interesse na impressão deste trabalho.

- Aos professores Tereza cristina e Max Mesquita pelo incentivo e ajuda profissional.

- A Sonia, Marquinho, Tuca e Sandrinha pelo incentivo e amizade

- A todos os funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente, sempre ajudaram durante este trabalho.

- Aos amigos Carla, Luciano, Stela, Funke e Tirsia pelo incentivo e força

- A todos os bons amigos que tenho e que sempre me ajudaram.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract.....	ii
Capítulo I - Introdução	
I.1 - Titulometria.....	1
I.2 - Pequena História da titulometria.....	2
I.3 - Titulação gravimétrica.....	5
I.4 - Balanças eletrônicas.....	8
I.5 - Buretas gravimétricas.....	9
I.6 - Manipulador gravimétrico de soluções.....	10
I.7 - Objetivo do trabalho.....	11
Capítulo II - Unidade gravimétrica de adição de soluções.	
II.1 - Descrição da unidade gravimétrica de soluções.....	13
II.2 - Interface e circuito eletrônico para controle da bureta.....	17
II.3 - Programa de Controle da bureta gravimétrica.....	23
II.4 - Calibração do conversor A/D.....	26
Capítulo III - Avaliação da unidade gravimétrica.	
III.1 - Avaliação quanto ao escoamento de massa.....	27
Capítulo IV - Utilização da unidade gravimétrica em titulações potenciométricas.	
IV.1 - Controle de adição do titulante na região do ponto de equivalência.....	30
Capítulo V - Automação do método de potenciometria direta: Determinação de fluoreto em água potável.	
V.1 - Medida potenciométrica direta.....	40
V.2 - Determinação de fluoreto em água potável.....	44
V.3 - Parte experimental.....	45
V.3.1 - Reagentes.....	45
V.4 - Programa para determinações potenciométricas diretas.....	46
V.4.1 - Calibração.....	48
V.4.2 - Determinações.....	48
V.5 - Avaliação do sistema automático.....	51
Capítulo VI - Determinação automática do número kappa	
VI.1 - Introdução.....	53
VI.2 - Parte experimental.....	55
VI.2.1 - Monitoração das titulações.....	55
VI.2.2 - Soluções.....	57
VI.2.3 - Procedimentos.....	58
VI.2.3.1 - Determinação do ponto final da titulação.....	58
VI.2.3.2 - Padronização de tiosulfato e permanganato.....	58
VI.2.3.3 - Determinação do número kappa.....	62
VI.3 - Processamento de dados.....	63
VI.3.1 - Cálculo de massa seca (ms) de polpa.....	63
VI.3.2 - Cálculo da porcentagem de solução $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ de.....	

KMnO ₄ (VC) consumida e o número kappa corrigido para consumo de 50%.....	64
VI.3.3 - Cálculo do fator de correção para temperatura (ft)	65
VI.3.4 - Cálculo final do número kappa	65
VI.4 - Resultados e discussão	65
Capítulo VII - Conclusão	68
Referências bibliográficas.....	71
Apêndice. A - Sub-programas principais de controle e aquisição de dados do sistema gravimétrico automático.....	76

RESUMO

Este trabalho descreve a construção de uma unidade gravimétrica versátil automática de manipulação de soluções. Esta unidade é composta por uma balança eletrônica conectada a um microcomputador tipo IBM-PC. O sensor da balança é conectado a três frascos, utilizados para transferir soluções para recipientes externos à unidade. A variação de massa dos frascos é monitorada pelo microcomputador através de uma porta de comunicação serial tipo RS232. A adição de soluções é controlada por válvulas eletromecânicas de PTFE colocadas dentro da unidade. A quantidade de titulante liberada pode ser controlada pelo tempo de abertura destas válvulas. Os frascos podem ser realimentados automaticamente por reservatórios externos à unidade gravimétrica. Esta realimentação automática é possível devido à presença de sensores ópticos que monitoram o nível de solução em cada frasco. Além do controle da unidade de adição, a aquisição e tratamento de dados são efetuados pelo microcomputador através de programas adequados.

O instrumento foi avaliado com relação a exatidão de transferência de massa sendo que resultados de 120 comparações apresentaram um coeficiente de correlação 0,99998 com erro estimado de uma medida igual a $\pm 9,6 \times 10^{-4}$ g.

O instrumento teve sua performance avaliada através do desenvolvimento de programas aplicativos que possibilitaram a automação de procedimentos titulométricos e de potenciometria direta. Desta forma, a unidade gravimétrica foi aplicada a titulações de óxido-redução monitoradas potenciométricamente ou biamperometricamente. Neste último caso, desenvolveu-se um procedimento automático para a determinação do teor de lignina em polpa de celulose (número Kappa). A técnica de potenciometria direta automática foi aplicada à determinação de fluoreto em água potável.

ABSTRACT

An automatic device to handle solutions gravimetrically is described. The unit has been assembled by using an electronic balance connected to a micro-computer of the IBM-PC family. The balance sensor is connected to three flasks employed to transfer solutions to receivers flasks placed outside the unit. Mass changes taking place in the internal flasks are followed by the micro-computer through an RS232 serial interface. Delivering of the solutions is controlled by using PTFE electromechanical valves found inside the unit. The delivered quantity of solution can be controlled by opening the valve for a given time interval. The flasks are automatically re-filled from large volume external reservoirs. This operation is possible due the existence of optical level sensors at each flasks. The micro-computer also obtain data and further treat them by using especially developed software.

The instrument has been evaluated for the accuracy in the mass transference operation. Results of 120 trials showed a correlation coefficient of 0.99998 with an error of estimated equal to $\pm 9,6 \times 10^{-4}g$.

The instrument performance has been accessed through the development of application software which enabled the automation of titrimetric and direct potentiometric analytical procedures. The unit was applied to oxi-reduction titrations followed by potentiometry or biamerometry. In the last case an automatic procedure for lignin quantification in cellulose pulp (kappa number) has been developed. The direct potentiometry has been used for automatic determination of fluoride in drink water.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - TITULOMETRIA

As técnicas da Química Analítica estão se aperfeiçoando constantemente, mais e melhores metodologias têm sido desenvolvidas, particularmente relacionadas ao monitoramento do meio ambiente e para os laboratórios clínicos. No processo químico industrial há sempre uma necessidade crescente de análises que se processem de forma mais simples, rápida e exata. Uma das técnicas analíticas que talvez responda melhor a estas necessidades é a titulométrica, a qual tem a vantagem particular de determinar o componente principal de uma amostra com alta precisão, sendo inclusive utilizada, também, para determinação de constituintes secundários.

Na análise titulométrica, substâncias são determinadas adicionando-se, em geral com auxílio de uma bureta, incrementos de titulante de concentração conhecida (solução padrão) a uma amostra de concentração desconhecida. O ponto de equivalência da titulação é alcançado quando a quantidade de titulante adicionado é quimicamente equivalente a quantidade de analito na amostra. Isto é indicado pela mudança de propriedades físicas apropriadas da solução titulada tais como cor, potencial eletroquímico, condutividade, propriedades espectrofotométricas, etc. A quantidade do constituinte é encontrada em função do volume ou massa da solução padrão gastos na titulação. Há, pois, duas técnicas titulométricas: a titulometria volumétrica, que mede o volume da solução padrão requerido para reagir com o constituinte, e a titulação gravimétrica, que mede a massa da solução padrão consumida.

Embora o número de métodos instrumentais diretos de análise química esteja aumentando continuamente oferecendo algumas vantagens, como por exemplo, diminuição do tempo de análise, titulações são ainda importantes e muito utilizadas em análises rotineiras. A razão poderia ser a pouca disponibilidade de métodos instrumentais diretos com seletividade suficiente, porém, provavelmente, a melhor precisão[1] com que se consegue obter os resultados, seja ainda a causa de seu largo uso. As titulações, além de utilizarem medidas relativas, são menos sujeitas a variações na matriz da amostra, apesar de serem mais lentas que as análises diretas.

No caso de uma análise potenciométrica, por exemplo, a titulação se relaciona com a variação da força eletromotriz da célula no ponto de equivalência, ao passo que a precisão na técnica direta é limitada pela inclinação da resposta do eletrodo indicador. Além disso, os potenciais de junção líquida e a variação dos coeficientes das atividades pouco afetam a variação da força eletromotriz na titulação potenciométrica.

Atualmente, muitos outros métodos podem competir com a titulação quanto a velocidade, mas a titulação ainda mantém sua posição de importância na química analítica, além de ser, inerentemente, um dos métodos mais precisos e confiáveis da análise quantitativa[2].

1.2 - PEQUENA HISTÓRIA DA TITULOMETRIA

A história da análise titulométrica se inicia, talvez, a partir de 1729, quando se relata sobre a titulação realizada por Claude Joseph Geoffroy que descreveu um procedimento que se aproxima do que hoje seria classificado de titulação gravimétrica, ao medir a força do vinagre adicionando carbonato de potássio na solução até a não ocorrência de formação de bolhas[1].

Em 1756, Francis Home descreveu dois métodos de determinação, ácido-base e por precipitação, sendo estes reconhecidos como as primeiras titulações volumétricas[1]. A primeira "pipeta" usada na volumetria foi muito original, uma colher de chá. O uso das buretas tiveram início com o modelo de Decroizilles(alcalímetro) e com o de Gay-Lussac. Fiedrich Mohr introduziu a bureta com um "clip", que originou as tradicionais buretas de torneira, ainda hoje utilizadas.

A primeira titulação semi-automática apareceu em 1914, e um instrumento completamente automatizado foi desenvolvido no início de 1933[3]. Muitos métodos instrumentais de detecção do ponto final podem ser aplicados como base para se obter titulações automáticas. Logo, titulações condutimétricas, amperométricas, espectrofotométricas, potenciométricas, etc., são relativamente fáceis de serem automatizadas. Há numerosas vantagens ligadas ao uso de titulações automatizadas. O objetivo mais óbvio do instrumento é de executar trabalhos rotineiros e repetitivos numa maior velocidade e a um custo mais baixo do que poderia ser obtido por métodos manuais.

Por ser, a princípio, mais simples, a técnica de titulação volumétrica predominou e com isto, foram desenvolvidas unidades de adição volumétricas automáticas. O termo análise volumétrica, que foi a princípio utilizado, está agora substituído por análise titulométrica, porque se considera que este representa melhor o processo de titulação, enquanto que a anterior poderia ser confundido com medidas de volume, como as que envolvem as análises de gases.

Em geral, os tituladores automáticos são construídos contendo, necessariamente, uma unidade de adição de titulante, a qual pode ser controlada de forma a executar o procedimento de titulação com o mínimo de intervenção por parte do usuário[4]. O tipo mais usual de unidade de adição é constituído pelo sistema mecânico denominado bureta de pistão[5,6], no qual o volume de titulante adicionado é controlado pela rotação de um motor de passo que desloca o pistão no interior de um cilindro de diâmetro uniforme. Embora boa precisão e exatidão sejam obtidas, este sistema é de difícil construção,

envolvendo partes de mecânica fina e, além disto, algumas limitações, associadas à adição volumétrica de titulante (como o efeito da temperatura), estão ainda presentes.

A importância dos procedimentos de análises químicas rotineiras tem estimulado considerável interesse no desenvolvimento de dispositivos que efetuem estas operações de forma automática. Inovações na detecção do ponto final, sistema de adição do titulante e o registro da curva de titulação têm permitido análises titulométricas rápidas com redução da atenção do operador e, conseqüentemente, de erros.

É relativamente simples construir, por exemplo, buretas automáticas as quais adicionam o titulante com controle da vazão. Ao mesmo tempo, a quantidade física extensiva, a qual é medida durante o curso da titulação, pode ser mais facilmente convertida em sinal elétrico o qual pode ser amplificado e também registrado simultaneamente com o volume, obtendo-se então a curva de titulação. Outra forma de se processar a titulação automática é utilizando-se o controle de operação da bureta que a desliga no ponto final. Até outras operações, como apresentação das amostras ao analisador automático e encher a bureta, podem ser automatizadas. Desta forma, vários tipos de tituladores automáticos têm sido construídos, os quais são largamente usados, atualmente, em laboratórios industriais e de pesquisa.

Reis utilizou um sistema de propulsão de fluido controlado por um microcomputador, na adição descontínua do titulante em titulações potenciométricas. O instrumento é capaz de executar até seis titulações simultaneamente através de seis seringas plásticas fixadas numa plataforma móvel, acoplada a uma haste de metal móvel, dirigida por um motor de corrente contínua[7].

Há numerosas vantagens ligadas ao uso de titulações automatizadas. As mais importantes dizem respeito a diminuição de custo no laboratório (reagentes), e ao tempo de análise. Com habilidade e treino, um operador pode supervisionar várias análises simultaneamente e ainda deve ter tempo de preparar amostras para titulações subseqüentes. O instrumento faz o trabalho rotineiro monótono e a tarefa do analista é simplesmente

preparar a amostra e coletar os resultados. Outras vantagens, sempre ligadas ao uso de tituladores automáticos, são a redução de escalas (uso de quantidades pequenas de amostras e titulante) e aumento da precisão, que acompanham principalmente a aplicação de microburetas. Estas vantagens têm de ser contrapostas ao custo, quando se pretende instalar um titulador automático em análise rotineira.

Resumindo, o objetivo mais óbvio da titulação automática é o de executar trabalhos rotineiros numa maior velocidade, a baixo custo, obtendo-se resultados de maior confiabilidade que não poderiam ser obtidos por métodos manuais.

I.3 - TITULAÇÃO GRAVIMÉTRICA

A titulação gravimétrica difere da titulação volumétrica pelo fato de medir-se a massa de titulante de concentração conhecida consumida pelo titulado. Logo, na titulação gravimétrica se faz necessário, além de uma bureta, o uso de uma balança.

Embora historicamente a técnica de adição gravimétrica de titulante seja reconhecida como mais exata, e de já ter sido utilizada 50 anos[8] antes da introdução da técnica volumétrica, esta foi sendo abandonada devido à necessidade do uso de balanças mecânicas de difícil manipulação, tornando-a tediosa e lenta. Por ser, a princípio, mais prática, a técnica de titulação volumétrica predominou e, com isto, foram desenvolvidas unidades de adição volumétricas automáticas.

De uma maneira geral, os equipamentos utilizados na adição volumétrica até hoje são buretas controladas por solenóides e seringas motorizadas[7,9-11], sendo encontrados vários trabalhos na literatura relatando um melhor controle de adição, precisão, exatidão, versatilidade, menor custo, facilidade de calibração, e maior velocidade de determinação. Entretanto, a construção destas unidades requer o uso de mecânica de precisão, com partes sujeitas ao desgaste pelo uso.

A superioridade da adição gravimétrica em relação à volumétrica, com respeito a exatidão e precisão, tem sido reconhecida por muitos autores há muito tempo[8,12-15]. De uma maneira geral, esta técnica elimina erros de escoamento, leitura e variação de temperatura, inerentes à titulação volumétrica.

A adição gravimétrica de soluções apresenta uma série de vantagens sobre a forma volumétrica:

1. A titulação gravimétrica é menos crítica com relação a instrumentação e evita-se a calibração da vidraria e limpeza cuidadosa para garantir drenagem adequada, importante para a reprodutibilidade no dosamento volumétrico. Em aparelhos de adição gravimétrica, evita-se o problema da velocidade de drenagem (permitindo, inclusive, o uso de soluções de alta viscosidade). Além do que não havendo leitura do menisco, como na titulação volumétrica, mesmo soluções padrões fortemente coloridas não causam dificuldades.

2. A correção de temperatura não se faz necessário, visto que a massa não varia com a temperatura, o que não ocorre com a medida de volume, ou seja, o resultado não é afetado pela dilatação como na análise volumétrica. Esta vantagem é particularmente importante em titulações não-aquosas devido ao alto coeficiente de expansão de muitos líquidos orgânicos(em torno de dez vezes maior que a água)[8].

3. Medidas de massa podem ser feitas com maior precisão e exatidão que medidas volumétricas. Por exemplo, 50 ou 100g de solução aquosa podem ser prontamente pesadas com precisão de $\pm 1\text{mg}$, a qual corresponde a $\pm 0,001\text{ml}$ aproximadamente. Esta grande sensibilidade torna possível o trabalho com amostras de tamanhos que levem a consumir pequenas quantidades de reagentes padrões. Ou seja, é possível obter grande precisão com pequenos volumes. Por exemplo, a medida de 10 ml tem uma incerteza típica de 0,04ml ou 4 partes por mil. O peso equivalente a este volume terá uma incerteza de 1mg ou 0.1 parte por mil. Isto tudo é de grande importância numa titulação, quando se requer o incremento de pequenas quantidades de titulante perto do ponto final, visto que volumetricamente é inviável adições com volumes menores a 0,01ml, com o uso de instrumentos comuns.

Mesmo utilizando uma bureta volumétrica que permita livrar 40ml de solução com um erro de uma parte por 1000(0.04ml ou aproximadamente 40 mg), em uma balança analítica 40g podem ser pesados com uma exatidão de, no mínimo, $\pm 0,002g$, isto é, de 0,05 parte em 1000. Por sua vez, uma pipeta de pesagem que livra uma porção de 5 ml permite uma precisão da massa da solução transferida com uma exatidão de $\pm 0,05\%$.

4. O uso de aparelhos gravimétricos de adição permite liberar quantidades conhecidas de soluções não aquosas e/ou altamente viscosas. O mesmo não acontece com a correspondente aparelhagem volumétrica, cuja calibração é feita com água destilada. Os volumes escoados somente correspondem à calibração, com um erro de $\pm 0,2$ partes por mil. Para soluções aquosas concentradas ou soluções em solventes orgânicos, os erros de drenagem são maiores em virtude das grandes diferenças daquelas soluções quanto à viscosidade e à tensão superficial, em comparação com a água, a menos que a aparelhagem volumétrica seja especificamente recalibrada.

5. A técnica da titulação gravimétrica possibilita a medida com alta exatidão das pequenas quantidades envolvidas nos trabalhos de microanálises. Nas microtitulações volumétricas, os erros de leitura e drenagem tornam-se extremamente críticos.

6. Numa rotina, uma titulação volumétrica não se realiza com volumes pequenos, usualmente é feita com volumes de 40 a 50ml [16], ao passo que a técnica da titulação gravimétrica pode ser realizada com volumes menores. Isso significa não só uma substancial economia de reagentes como também a possibilidade de aproveitar um dado volume de solução padrão para um número maior de titulações.

Recentemente, as balanças eletrônicas têm substituído as balanças mecânicas que, além de serem mais fáceis de manipular, permitem a comunicação direta com microcomputadores, usualmente empregando uma interface padrão serial tipo RS232. Isto facilita a construção de tituladores automáticos e incentiva o renascimento do interesse da pesquisa pela adição gravimétrica em titulometria.

I.4 - BALANÇAS ELETRÔNICAS

Antigamente usava-se balanças de dois pratos que, além do manuseio lento, estavam sujeitas, com o aumento das cargas nos pratos, a uma leve distorção do travessão. Esta balança foi o tipo mais popular até algum tempo atrás sendo depois substituída pela balança de prato único ou balança de substituição.

A balança de substituição ou de prato único é uma modificação da balança de braços iguais que usa um peso fixo num dos braços e pesos removíveis no outro, tendo o comprimento dos braços e o peso total do sistema de braços ajustados de tal modo que os momentos dos dois braços sejam iguais.

Cahn desenvolveu uma micro balança[17] que usou a força de um campo magnético para balancear a força de gravidade no objeto a ser pesado. Este princípio tem sido aplicado recentemente a balanças de cargas maiores. Estas balanças eletrônicas tornaram-se muito populares porque não precisam nenhuma manipulação de pesos. Ao colocar um objeto na balança, a leitura digital fornece sua massa imediatamente.

Neste trabalho, utilizou-se uma balança eletrônica digital marca ACATEC, a qual funciona pelo princípio de flutuação magnética. Uma bobina de contra força montada em um conjunto magnético, alimentado por um amplificador e um demodulador, equilibra o peso morto do prato quando a balança é ligada, em função da informação fornecida por um sensor capacitivo de posição. A corrente necessária para equilibrar o prato é convertida em um sinal de tensão. Este sinal, proporcional ao peso do prato ou ao peso colocado sobre este é compensado em temperatura e depois de condicionado é aplicado em um conversor analógico/digital. Um micro processador recebe o sinal do conversor e calcula o valor do peso correspondente, enviando esta informação ao indicador digital. O teclado opcional permite programar a balança para outras funções.

1.5 - BURETAS GRAVIMÉTRICAS

As buretas são normalmente utilizadas para preparo de soluções, para medidas precisas, ou para titulações convencionais.

Buretas gravimétricas são frequentemente usadas, como já foi dito anteriormente, em trabalhos em que se faz necessário alta exatidão e precisão na titulação ou transferência de líquidos.

Mais de vinte modelos de buretas gravimétricas convencionais, não automáticas, são discutidas na literatura e muitas estão disponíveis em laboratórios de rotina[18]. Elas alcançam uma faixa de capacidade que vão desde buretas para titulações macroquímicas a buretas pequenas, tipo seringa, disponíveis para trabalhos em micro escala.

Uma garrafa de polietileno foi proposta, como uma bureta gravimétrica conveniente, por Hahn[18], na qual se fazia uso para pesagem de líquido com volumes superiores a 150 ml. O tipo mais utilizado antigamente era a bureta usada por Ripper[18], feita com duas pequenas alças de vidro. Para pesar substâncias fumegantes, tais como ácidos sulfúrico ou clorídrico concentrados, usavam-se as buretas gravimétricas de Lunge-Rey[19]. Até contagotas de polietileno já foi usado, com sucesso, como bureta gravimétrica[20] numa maneira alternativa, de baixo custo e fácil manuseio em curso de análise quantitativa eliminando, inclusive, problemas de vaporização do titulante.

Para manipulação de buretas gravimétricas deve-se ter cuidados particularmente em não aquecer o recipiente desnecessariamente pelo contato com a mão, ou não contaminá-lo com a gordura da pele.

Na verdade, esta técnica de medida é contrária ao princípio da volumetria, que visa repassar o procedimento tedioso de pesagem pela rápida leitura de volume. Esta vantagem fez crescer, durante todos estes anos, a técnica volumétrica em relação a gravimétrica.

Entretanto, o avanço tecnológico e o surgimento de balanças eletrônicas, tendo como consequência o surgimento de balanças eletrônicas modernas as quais permitem a pesagem rápida e a fácil comunicação com o computador, fez resurgir a técnica gravimétrica eliminando assim a sua principal desvantagem de tempo de operação.

Alguns trabalhos recentes têm mostrado a evolução desta técnica[21-24], trazendo a tona as vantagens, já descritas, do seu uso. Mesmo assim, o potencial da abordagem gravimétrica não tem sido explorado, pois além de ser precisa e segura, é necessário versatilidade, custo efetivamente compensador e aparelhos gravimétricos aptos a implementar uma variedade de procedimentos analíticos que demandam o manuseio de soluções.

1.6 - MANIPULADOR GRAVIMÉTRICO DE SOLUÇÕES

Existem várias maneiras de se trabalhar com soluções. As mais utilizadas até hoje são as volumétricas. Análises volumétricas requerem medidas exatas de volumes de líquidos, de volumes de soluções que reagem uma com a outra, e de concentrações de soluções. Deve-se considerar primeiramente os materiais para estas medidas, e, em seguida, as operações requeridas para usá-las.

Para se trabalhar em laboratórios de Química Analítica fazendo uso de equipamentos volumétricos é necessário que o operador saiba usar convenientemente cada equipamento, de modo a reduzir ao mínimo o erro das análises.

Medidas exatas de volumes de líquidos são feitas por pipetas, buretas e balões volumétricos. É bom deixar em mente que apenas instrumentos limpos devem ser usados e que a exatidão da medida deve sempre ser checada ao se fazer uma calibração. Além do mais, variação de temperatura deve ser evitada ao se manipular com volumes de soluções, visto ser este outro fator que influi na exatidão de sua medida.

Um instrumento volumétrico automático desenvolvido para efetuar titulações iodimétricas, o qual se faz uso de mais de uma solução, é descrito na literatura. No entanto, este instrumento necessita de mais de uma bureta volumétrica aumentando, assim, o custo da unidade[25].

O procedimento de adição gravimétrica automática de soluções em titulações tem sido descrito na literatura[21-24]. Muitos dos instrumentos descritos não são protegidos contra corrente de ar, o que pode afetar a medida de massa. Em consequência disto, balanças muito sensíveis não podem ser utilizadas. Os instrumentos descritos também empregam grandes reservatórios (e até mesmo controle das válvulas) colocando-os em cima do prato da balança. Além de monopolizar o uso da balança, o peso é alto e permite o uso de uma sensibilidade de apenas 0,01g, existente nas balanças de mais baixo custo.

Os instrumentos previamente descritos, não permitem o uso simultâneo de mais de uma solução na mesma unidade de adição gravimétrica. O uso de mais de uma solução com apenas uma balança poderia melhorar a razão custo-benefício de construção da unidade e ao mesmo tempo poderia estender sua habilidade de executar, por exemplo, titulações de retorno e procedimentos de adição padrão simples ou múltipla.

1.7 - OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho apresenta os seguintes objetivos principais:

1. Construção de um sistema de manipulação de soluções, versátil, de baixa relação custo/benefício baseada em uma balança digital ligada a um micro-computador através de interface serial. O microcomputador deve controlar o escoamento de solução através do uso de micro-válvulas eletromecânicas, obter a massa escoada e monitorar grandezas físico-químicas associadas a processos analíticos. A unidade deverá apresentar

possibilidade de trabalhar com mais de uma solução visando sua aplicação em diversas metodologias analíticas.

2. Elaboração de programas de controle, aquisição e tratamento de dados visando demonstrar o desempenho do sistema de adição gravimétrico e o seu uso na automação de procedimentos analíticos comuns.

CAPÍTULO II

UNIDADE GRAVIMÉTRICA DE ADIÇÃO DE SOLUCÕES

II.1 - DESCRIÇÃO DA UNIDADE GRAVIMÉTRICA DE ADIÇÃO

A figura II.1 mostra a unidade de adição gravimétrica desenvolvida. Uma balança digital é ligada a um microcomputador, que se encarrega de ler a variação de massa que ocorre ao se adicionar uma determinada solução, via interface serial. O controle de adição é feito pelo microcomputador através do uso de micro-válvulas eletromecânicas para seleção de operação de carregamento do frasco com solução ou para permitir a liberação deste para o frasco coletor. A quantidade de solução liberada é proporcional ao tempo de abertura de válvula.

A unidade utiliza seis válvulas, três delas de duas vias, que fazem a comunicação dos reservatórios externos com os frascos internos, e três válvulas de três vias que operam junto com os três recipientes internos, formando assim três buretas que tem, por conseguinte, a função de liberar as soluções. O nível de solução destes frascos são monitorados por três sensores que indicam o momento que as buretas esvaziaram para que sejam realimentadas automaticamente.

A unidade foi construída usando-se um suporte metálico de 50 cm de altura, 25 cm de largura e 25 cm de profundidade. Três lados da estrutura metálica foram fechados com chapa de alumínio, e a frente fechada com uma lâmina de acrílico, que pode ser levantada

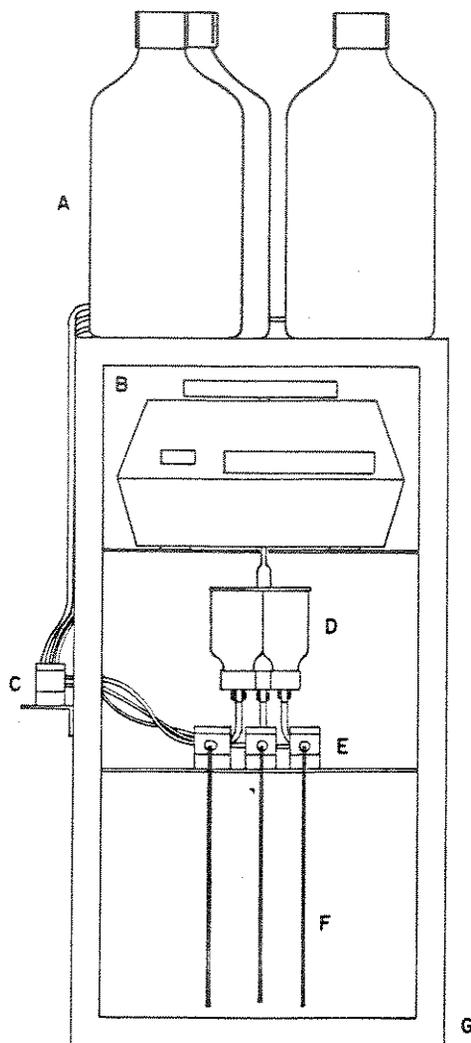


FIGURA II.1 - Unidade de adição gravimétrica. **A**, frascos utilizados como reservatórios das soluções: **B**, balança eletrônica: **C**, válvulas eletro-mecânicas de duas vias: **D**, frascos internos dos quais os reagentes são adicionados: **E**, válvulas eletro-mecânicas de três vias: **F**, tubos de PTFE utilizado como via de saída das soluções: e **G**, caixa metálica.

caso se deseje ter acesso aos frascos contidos dentro da unidade. Na parte superior da estrutura metálica há uma plataforma na qual foi colocada a balança eletrônica (ACATEC modelo BCM 1003). A balança pode operar com sensibilidade de 1mg (carga máxima de 100g) ou 10mg(carga máxima de 1000g). Na parte superior do suporte metálico foi feita uma abertura que permite o acesso ao prato de pesagem da balança possibilitando, quando necessário, seu uso normal. Uma haste metálica foi conectada ao sensor, pela parte inferior da balança, através de um orifício feito na plataforma. No final desta haste foi preso um disco de acrílico e conectado a ele, por parafusos plásticos, três frascos de polietileno, virados para baixo, com capacidade de 25 ml. Na parte superior destes frascos foram feitos pequenos orifícios, de diâmetro 0,1mm, que permitem a entrada de ar durante o escoamento das soluções. A parte inferior do frasco tem 1,1cm de diâmetro interno e 1,4cm de diâmetro externo e nele foi adaptado um disco de nylon, de mesmo diâmetro externo, com uma saída de 1,0cm de comprimento, 2,0mm de diâmetro interno e 3,0mm de diâmetro externo a qual atravessa, por um orifício de 3,0mm, a tampa do frasco. Nesta saída foi conectado um tubo de tygon que, por sua vez, é conectado às válvulas de três vias(N-Research model 161T031). O comprimento do tubo de tygon é duas vezes a distância, em linha reta, entre a saída do frasco e as válvulas de três vias. Nas saídas destas válvulas, que se encontram normalmente fechadas, são conectados tubos de poli-tetrafluoretileno (PTFE) (diâmetro interno de 1mm). Estes tubos são colocados para fora da caixa metálica através de pequenos orifícios feitos na lâmina acrílica, e são usados para liberação de soluções. As saídas destas válvulas , que normalmente ficam abertas, são ligadas, também por tubos de tygon de 1,5mm de diâmetro interno, as válvulas de duas vias (N-Research model 161T011) que, por sua vez, ficam fora da caixa metálica. Estas válvulas externas são ligadas também através de tubos de tygon a reservatórios de soluções com capacidade

de um litro, que permanecem sobre a bancada, ou acima da caixa metálica. A forma de acoplamento do reservatório das soluções à bureta é mostrada na figura II.2.

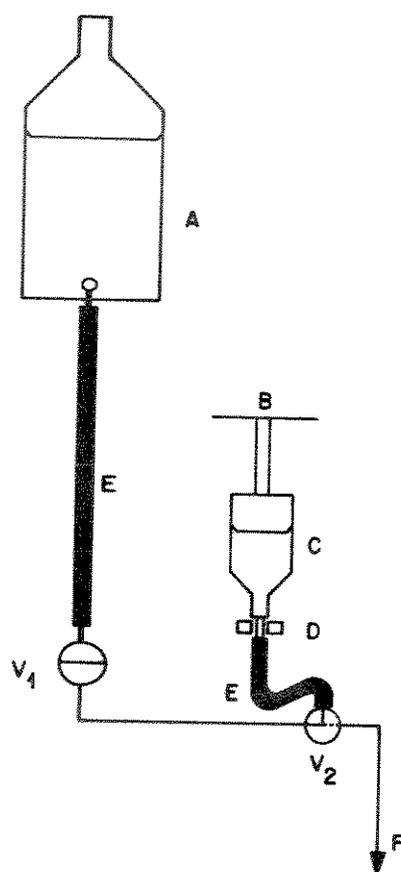


FIGURA II.2 - Conexão do frasco externo, utilizado como reservatório, ao frasco interno. A, frasco externo utilizado como reservatório das soluções; B, suporte para balança; C, frasco bureta; D, sensor óptico; E, tubo de tygon; F, saída das buretas; V1, válvula de duas vias; e V2, válvula de três vias.

Quando qualquer das válvulas de duas vias é acionada a solução estoque é liberada ao respectivo frasco bureta. Quando qualquer das válvulas de três vias é ligada, a solução presente no respectivo frasco é liberada, através do tubo de PTFE, para o recipiente coletor contido na bancada, ou seja, fora da caixa. A massa liberada, durante o período no qual a válvula está ligada, é monitorada pelo computador.

Ao redor do tubo de tygon colocado na saída de cada frasco, há um sensor óptico infravermelho (PCST-2103). Estes sensores são usados para detectar quando o frasco está vazio requerendo imediata ação do computador para ligar as válvulas de duas vias tomando a enchê-lo. A operação de carregar a bureta é feita ligando as respectivas válvulas de duas vias que vai repor a quantidade de massa que foi, até então, liberada. A quantidade máxima de solução em cada frasco foi estipulada em 20g. Em seguida a válvula é desligada, terminando a operação.

II.2 - INTERFACE E CIRCUITO ELETRÔNICO PARA CONTROLE DA BURETA .

A comunicação da balança com o microcomputador (DICOM, IBM-PC/XT compatível, 640 Kbyte RAM, winchester de 20 MBytes e Floppy de 360 Kbytes, Display CGA-monocromático) é feita usando uma interface serial RS232 presente em ambos, balança e computador. Os dados são transmitidos em código ASCII a uma taxa de transmissão de 9600 bits.s^{-1} . Os sete bits de dados são precedidos de um "start bit" e seguidos de dois "stop bits", e não é transmitido bit de paridade. Finalizando a transmissão, são enviados os caracteres "carriage return" (CR) e "line feed"(LF). A balança envia uma série de caracteres contendo a massa lida e sua unidade a cada 0,3s.

Uma interface de comunicação de dados de 8 bits em paralelo baseada no circuito integrado (CI) 82C55 A-2[26], para microcomputadores compatíveis com o IBM-XT, foi construída neste laboratório, e adaptada dentro do microcomputador. Esta porta faz a comunicação entre o microcomputador e a interface. O circuito integrado utilizado é bastante versátil e tem sido empregado na implementação de interfaces de comunicação assíncrona entre instrumentos e microcomputadores da linha IBM ou compatíveis[27]. Em resumo, o 82C55 é configurado para trabalhar em regime bidirecional sendo que o micro envia um sinal de "strobe"(STR) a cada conjunto de oito bits e aguarda um pulso de "acknowledge"(ACK) proveniente do instrumento após cada operação de envio de dados ou efetivação de leitura de dados.

O diagrama da interface empregada para controle da bureta e aquisição de dados é mostrado na figura II.3. O CI 74LS373 (I) é usado como um decodificador de endereços sendo que até oito componentes podem ser endereçados[27].

A interface opera em um padrão de comunicação que segue a sequência endereço-dado-endereço-dado. Quando em situação de espera, o decodificador aguarda que um endereço seja enviado do microprocessador seguido de um pulso na linha STR. Ao receber este pulso os bits componentes do endereço são armazenados no CI 74LS373 (I) que mantém suas saídas no modo "tri-state". Simultaneamente, um pulso ACK é enviado de volta ao micro. O byte de endereço é composto de forma que aos elementos endereçados se apresente um nível lógico baixo em seus pinos de seleção. Caso o microcomputador deseje enviar para o instrumento um certo dado, após a seleção do endereço, o byte de dados é colocado na porta de comunicação bidirecional (porta A do 8255) e a linha STR é novamente pulsada. O endereço enviado torna-se então transparente, por um curto intervalo de tempo, nas linhas de saída do 74LS373 (I) e o elemento do circuito selecionado recebe a

informação presente nas linhas de dados. Um segundo pulso ACK é gerado informando que a comunicação se efetivou.

Caso o microcomputador seja instruído a realizar uma operação de leitura (por exemplo, de um conversor analógico/digital) o processo é o mesmo até o endereçamento do elemento do qual a leitura deverá ser feita. A seguir, a linha STR é posta em nível lógico baixo. Por se tratar de um endereço de leitura de dados, o pulso de ACK não é automaticamente gerado mas deverá ser enviado pelo dispositivo endereçado. O protocolo de endereçamento pode, gerar um pulso de início de conversão para um conversor analógico/digital. O pulso ACK será então gerado pelo final da operação de conversão quando os dados estiverem prontos para serem lidos. Quando a leitura é efetivada pelo 82C55, a linha STR é retornada a nível lógico alto encerrando a comunicação e deixando a interface a espera de um novo endereço.

Duas das linhas de endereços (254 e 253 correspondendo ao bit 0 e 1) são empregadas no controle e aquisição de dados do conversor analógico/digital (A/D) dinâmico baseado no D/A (ZN428), de 8 bits, e no A/D (ZN448)[27] também de 8 bits. O sistema dinâmico permite a utilização de componentes com resolução de 8 bits, de custo menor, na construção de um conversor A/D com resolução de 12 bits. O controle do conversor é feito pela subrotina de aquisição de dados que mantém o valor de 8 bits lido do conversor A/D entre 245 e 10. Este valor corresponde a diferença entre a saída do D/A e o sinal monitorado amplificado cerca de 47 vezes.

A linha de endereço 251(bit 2) é conectada a outro 74LS373(III) que é usado como um "latch" de 8 bits. Seis das linhas de saída deste integrado são ligadas aos transistores 2222N que por sua vez acionam as válvulas solenóides. A figura II.4 mostra o circuito de acionamento destas válvulas.

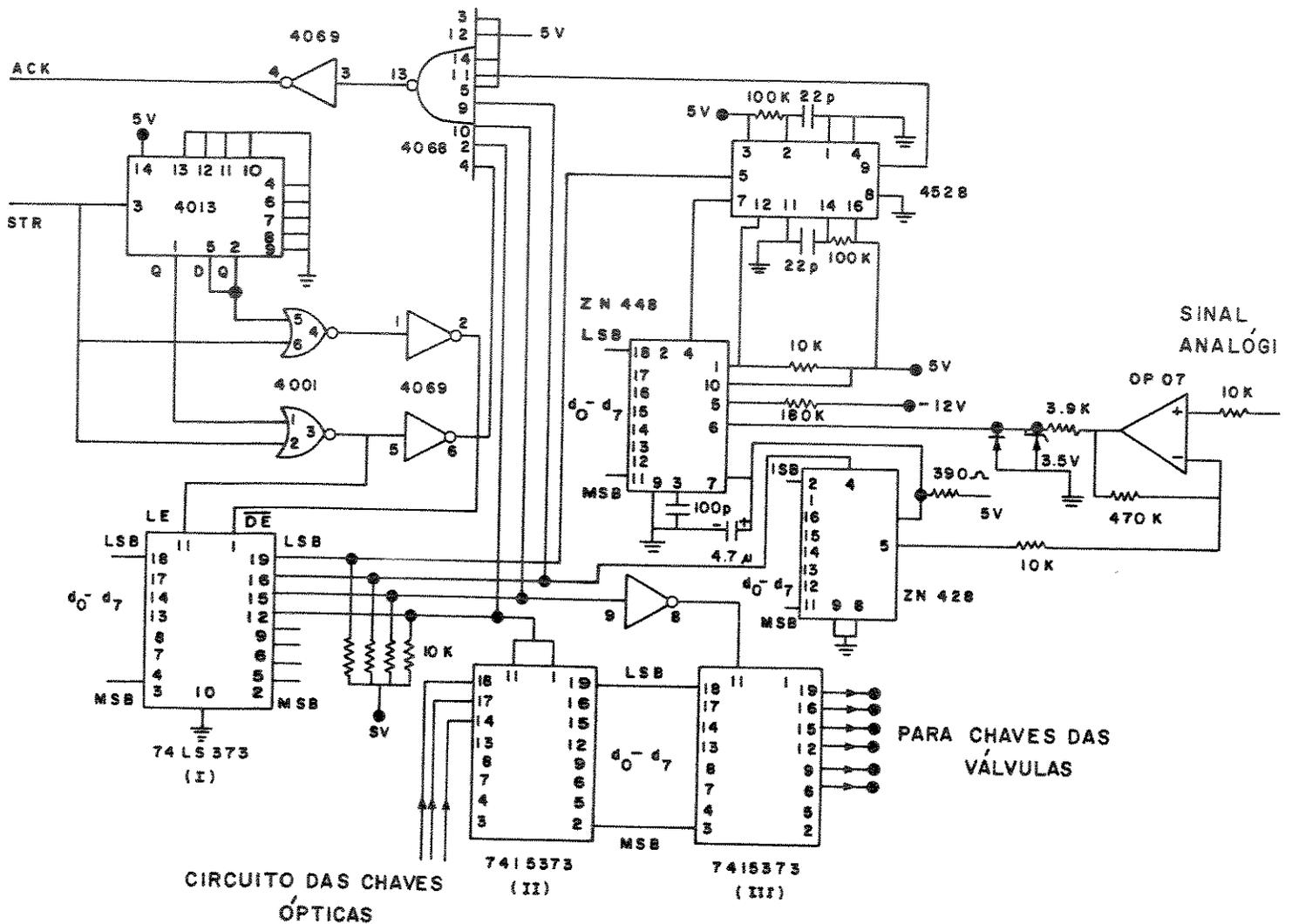


FIGURA II.3 - Diagrama do circuito eletrônico da interface empregada para controlar a bureta e para aquisição de dados.

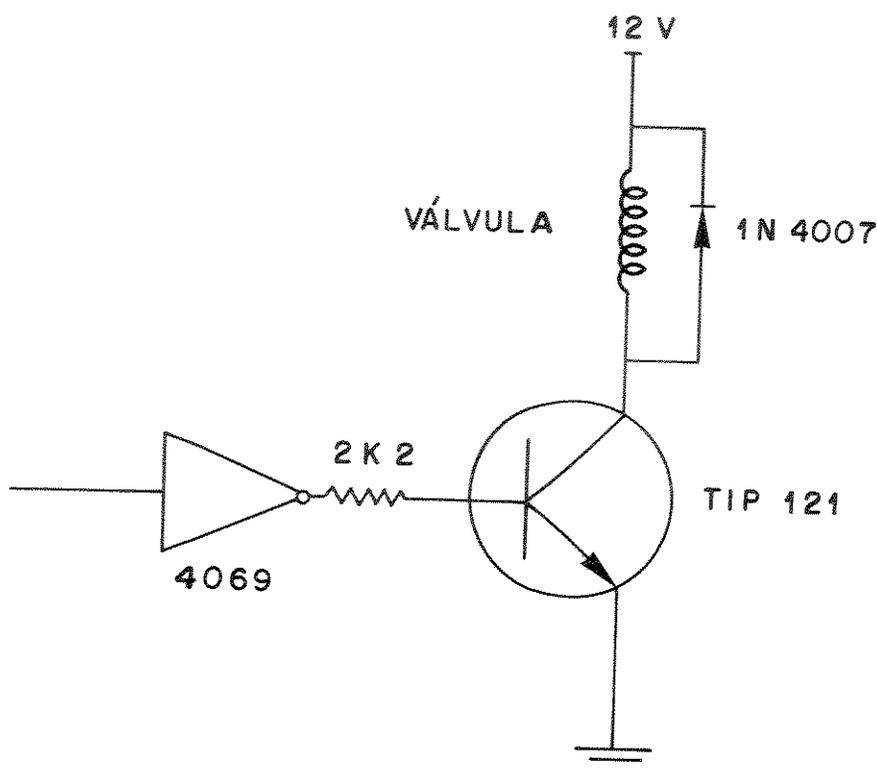


FIGURA II. 4 - Circuito de acionamento das válvulas eletromecânicas.

A linha de endereço 243 (bit3) é usada para habilitar outro CI 74LS373 (II) que, por sua vez, monitora o estado lógico dos três sensores de nível. O diagrama do circuito dos sensores é mostrado na figura 4. A variação na diferença de potencial do coletor do fototransistor é de 2.0v (de 6.0 a 4.0 v). Esta variação é causada principalmente pela diferença no índice de refração entre o tubo cheio e o tubo vazio. A mesma variação pode também ser observada para soluções coloridas como KMnO_4 0,01 mol. l^{-1} e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1mol. l^{-1} . O valor da voltagem como referência para o comparador 741 é colocado no meio da faixa,

em torno de 5,0v. Quando o nível do líquido está acima do limite, a saída do nível lógico do TTL do comparador é alta. A existência do nível baixo representa a condição do frasco vazio.

Sinais analógicos a serem monitorados são passados através de um estágio de pré-condicionamento. Este estágio foi construído com base em dois amplificadores operacionais OP07 e foi desenhado de modo a proporcionar uma alta versatilidade em termos da faixa dinâmica e polaridade do sinal analógico a ser monitorado. O primeiro OP07 pode fornecer um ganho positivo ou negativo no sinal. Esta saída é enviada para o próximo estágio o qual poderá ser somado a uma voltagem positiva ou negativa[28] para trocar o sinal bipolar para positivo, único tipo de sinal que pode ser seguido pelo conversor dinâmico analógico/ digital, mostrado na figura II.5.

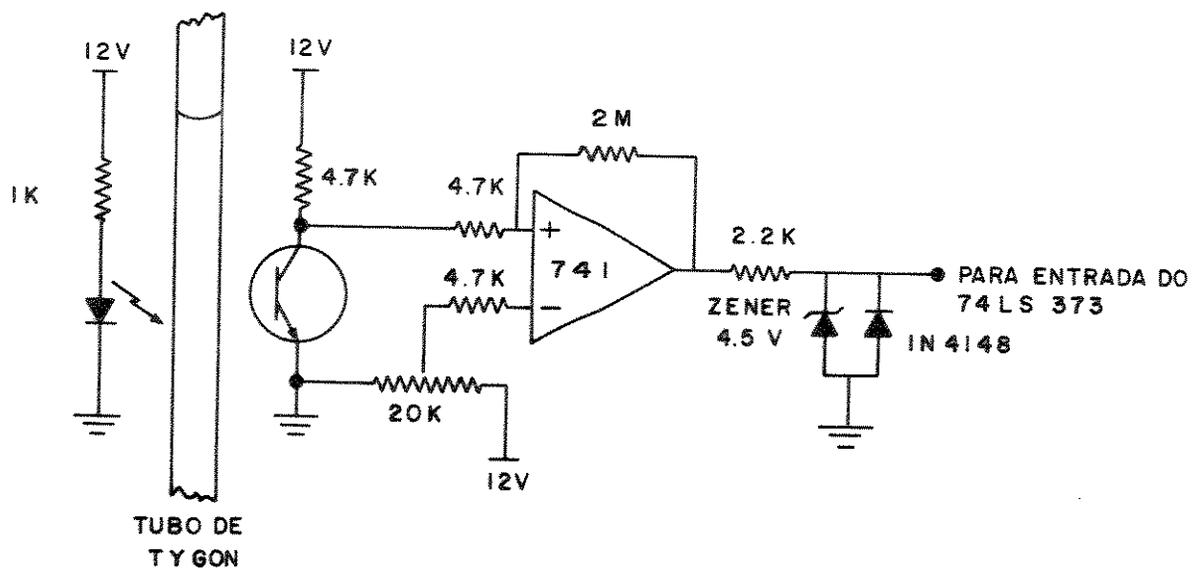


FIGURA II.5 - Diagrama do circuito eletrônico para detecção do nível de solução.

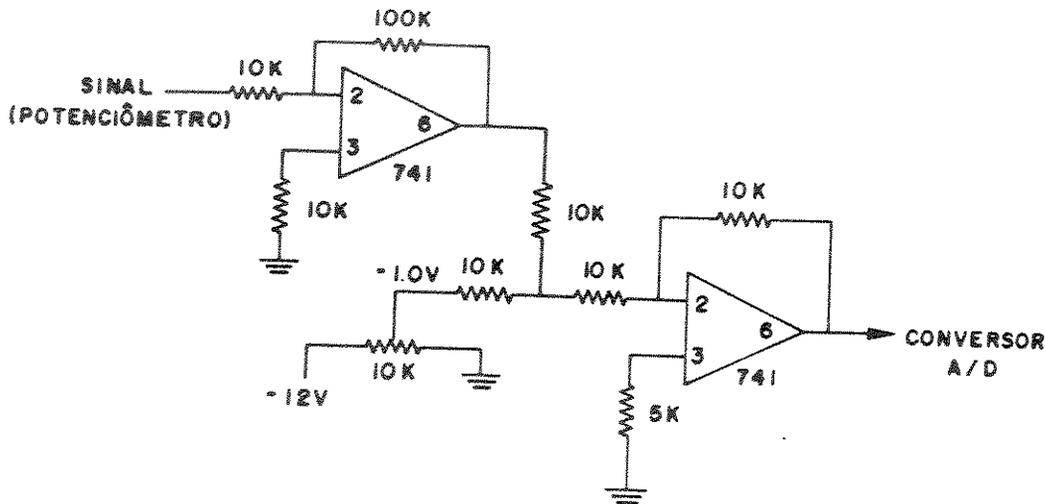


FIGURA II.6 - Diagrama do circuito condicionador de sinais analógicos.

II.3 - PROGRAMA DE CONTROLE DA BURETA GRAVIMÉTRICA.

Um programa que permite a utilização da porta de comunicação de dados, da interface e a leitura do conversor analógico/digital já foi descrito anteriormente[26,27]. Alguns subprogramas escritos em "QuickBasic" 4.5 foram adicionados a este software, com o propósito de controlar a bureta gravimétrica. Estes subprogramas podem ser vistos no Apêndice 1.

Foram elaborados alguns subprogramas para controlar a bureta gravimétrica.

SUB valveon (nv%) e SUB valveoff (nv%) - Abrem e fecham as seis válvulas da unidade gravimétrica; nv% = número da válvula (1 a 6).

SUB fillburette (n%,ma) - Usado para encher os frascos; n% = indica o frasco (1 a 3). O programa funciona da seguinte maneira: o frasco n% será esvaziado até o nível

monitorado pelo sensor óptico, em seguida é novamente cheio com a massa (ma) de solução requerida. Se o frasco já estiver vazio a alimentação é diretamente executada.

SUB addtime (n%, t, madd) - É usado para liberar a solução contida no frasco n% (1 a 3) por um intervalo de tempo, t, (em segundos). O subprograma checa se o frasco não está vazio e, se for o caso, o SUB fillburette (n%,ma) é automaticamente chamado. A massa real adicionada retorna como uma variável, "madd".

SUB addmass (n%,m) - É usado para liberar uma massa m, do frasco n% requerida pelo usuário, sendo o nível de solução também verificado pelo sensor. Aqui também é retornada a massa real adicionada como a variável "madd".

SUB readbalance (stb, flaginst%, mass) - Este subprograma é usado para ler a balança através da interface serial RS232. A variável contendo a massa lida é retornada como "mass". Um teste de estabilidade de leitura também é feito de acordo com a variável "stb". Se há concordância entre os valores de massa de duas leituras consecutivas, dentro do limite ditado por "stb", o subprograma sai com valor de "flaginst%" igual a zero, indicando assim que a balança está estável. Caso dez leituras sejam efetuadas e haja uma flutuação no valor da variável "mass", o "flaginst%" retorna com valor 1 indicando assim que a balança está instável.

SUB readdadc (da%, di%) - Este subprograma foi escrito para fazer a leitura do A/D dinâmico onde da% corresponde o valor enviado ao D/A, e di% a leitura do A/D.

SUB addexactmass (mpg, fm, ta, np%, madp) - Este subprograma foi escrito para liberar exatamente uma de massa pré-estabelecida. Ele libera, primeiramente, da bureta indicada (np%) uma porcentagem (fm) da massa desejada (mpg), e em seguida adiciona a massa restante controlando esta adição através de intervalos de tempo (ta) curtos (~0,1s) até atingir a massa desejada. A massa adicionada, bem próxima do valor requerido, retorna ao programa como "madp".

Outros subprogramas também foram escritos com o propósito de, quando desejado, acessar dispositivos da interface como o D/A, ou enviar dados para qualquer endereço que é o caso do SUBoutda (da%,bytetosend%). O SUBreadinter (ad%,di%) é utilizado para efeito de leitura do conversor A/D e do estado dos sensores de nível.

Se o usuário deseja apenas ter acesso para verificar o estado da unidade gravimétrica, ele dispõe do menu de opções que pode ser visto na figura II.7.

A estes subprogramas, que são indispensáveis ao controle do instrumento, são acrescentados outros subprogramas, ou subrotinas, os quais servem para aplicá-lo em preparação de soluções ou aplicações específicas como as que serão descritas adiante.

SERVIÇOS DE MANUTENÇÃO

- 1. LIGA/DESLIGA VÁLVULAS**
- 2. ENCHE BURETA**
- 3. LER ESTADO DOS SENSORES**
- 4. ADICIONA MASSA**
- 5. ADICIONA MASSA POR TEMPO**
- 6. LER BALANÇA**
- 7. LER AD**
- 8. SAÍDA DE DADOS PARA ENDERÊÇO**

FIGURA II.7 - Menu de acesso aos dispositivos da unidade gravimétrica

II.4 - CALIBRAÇÃO DO CONVERSOR A/D

O conversor A/D e o circuito condicionador de sinais, obtidos de um potenciômetro Micronal modelo B-372, foram calibrados efetuando-se uma titulação potenciométrica de óxido-redução empregando-se como titulado uma solução de Fe(II) 0,1 mol. l⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol. l⁻¹ e como titulante uma solução de K₂Cr₂O₇ 0,016 mol. l⁻¹. Os valores de potencial obtidos com o uso de um eletrodo de platina combinado com referência de prata/cloreto de prata foram anotados assim como os valores do byte enviado ao D/A e o lido do A/D. Os dados foram tratados por um programa de regressão linear originando a expressão:

$$P = [(-9,731 \times DA) - (0,263 \times AD) + 993,428]$$

P = Valor da diferença de potencial em mV

DA = Valor do byte enviado ao D/A

AD = Valor lido do conversor A/D

Esta equação foi incorporada ao programa (SUBreadpotencial) e utilizada para conversão das leituras do A/D dinâmico nos valores de potencial eletroquímico registrados pelo potenciômetro. Para melhorar a relação sinal/ruído, como não existe nos procedimentos de titulação necessidade de alta velocidade de aquisição de dados, cada leitura é na verdade, a média aritmética simples de cinquenta pontos coletados com o uso do subprograma.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DA UNIDADE GRAVIMÉTRICA

III.1 - AVALIAÇÃO QUANTO AO ESCOAMENTO DE MASSA

A unidade de adição gravimétrica foi avaliada quanto a exatidão de escoamento de massa do frasco que contém a solução a ser transferida (D, figura 1), para o frasco coletor que se encontra fora da caixa. Para isto, empregou-se água (viscosidade, $\eta_{H_2O}=0,8937$, 25°C), solução de cloreto de sódio 10%, m/v, ($\eta_{H_2O}=1,0901$, 25°C) e soluções de glicerol 14%, m/v, ($\eta_{H_2O}=1,292$, 25°C) e 32%, m/v, ($\eta_{H_2O}=2,318$, 25°C).

O frasco bureta foi enchido com uma das soluções acima e a sensibilidade da balança selecionada em 1 mg. Procedeu-se a transferência de massas para um frasco de vidro previamente pesado. As massas coletadas foram determinadas em uma balança analítica com resolução de 0,1mg. O valor da massa transferida pela bureta (m_t), ou seja, lida da balança pelo computador foi comparada com aquela obtida da balança analítica (m_r). Resultados de 120 comparações (10 medidas para cada uma das soluções de NaCl, água pura, empregando-se os intervalos de abertura de válvula iguais a 0,5; 2,0; 5,0 e 10 s; para cada frasco bureta), mostraram uma diferença ($m_t - m_r$) nunca superior a $\pm 0,002g$. O valor m_t é relacionado com o valor m_r pela equação:

$$m_t = (-8,17 \times 10^{-4} \pm 0,34) + (0,9989 \pm 1,2 \times 10^{-3})m_r$$

O coeficiente de correlação encontrado é 0,99998 e erro de uma estimativa é $\pm (9,6 \times 10^{-4})g$. O mesmo procedimento foi empregado com uma solução de glicerol, com o propósito de avaliar o instrumento quanto a viscosidade da solução. Resultados de 14 comparações com liberações para intervalos de tempo de 5s já mostraram que a diferença

($m_t - m_r$) continuava não ultrapassando $\pm 0.002\text{g}$. O valor m_t é relacionado com o valor m_r pela equação:

$$m_t = (-1,063 \times 10^{-3} \pm 0,21) + (1,0036 \pm 1,4 \times 10^{-3}) m_r$$

O coeficiente de correlação encontrado foi 0,99992 e a estimativa do erro $\pm(1,87 \times 10^{-3})\text{g}$. Erros sistemáticos proporcionais ou constantes entre as medidas não foram detectados. Os resultados se mostraram, portanto, praticamente independentes das características físico-químicas do líquido utilizado na avaliação.

O fluxo da bureta gravimétrica varia um pouco em função da altura da coluna líquida conectada ao frasco interno. A variação não é significativa e, obviamente, não altera a medida da massa transferida. Ao nível da bancada (aproximadamente 30 cm) a vazão, para uma solução aquosa diluída, é em torno de $3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ para frascos cheios e decresce até $2,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ quando o nível se aproxima dos sensores ópticos. Para se obter uma vazão maior pode-se colocar a caixa mais alta que o nível em que se encontra. Outra alternativa para se aumentar a vazão é aumentar o diâmetro dos tubos de saída das válvulas. A vazão para soluções aquosas mencionada ($3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, para os frascos cheios), corresponde as dimensões dos tubos de saída das válvulas com diâmetro interno de 0,75 mm e comprimento de 25 cm.

Observou-se que a transferência de uma certa massa controlada somente pelo tempo de abertura da válvula interna não possibilita a obtenção de uma concordância entre o valor de massa que se deseja transferir e aquele efetivamente transferido. Variações da vazão causadas por exemplo pela alteração da viscosidade das soluções e alteração do nível destas no interior do frasco, são responsáveis pelas diferenças observadas. Não obstante o instrumento forneça sempre o valor da massa efetivamente transferida com excelente exatidão, como verificado acima, algumas vezes pode ser necessária a transferência de uma massa com um valor pré-determinado. Para estes casos foi elaborado o sub-programa especial, o SUB-addexactmass (mpg,fn,ta,np%,madp) que libera, primeiramente, uma porcentagem (fn) da massa desejada (mpg) e em seguida adiciona a

massa restante abrindo a válvula por intervalos de tempo pequenos (t_a) até atingir a massa desejada, que retorna ao programa como "madp". Neste caso "madp" se aproxima, na maioria das vezes, do valor de "mpg" dentro da precisão de $\pm 0,002$ g fornecida pela unidade.

CAPÍTULO IV

UTILIZAÇÃO DA UNIDADE GRAVIMÉTRICA EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS.

Titulações de óxido-redução foram efetuadas com o intuito de verificar a performance da unidade gravimétrica. Para tal foi implementado um programa para efetuar as operações necessárias a titulação, aquisição e tratamento de dados. O programa utilizado na titulação é capaz de controlar a adição de titulante na região do ponto final. Existem alguns trabalhos na literatura que utilizam estes controles empregando algoritmos como a limitação de Gran[21], valores máximos e mínimos de $\Delta S/\Delta V$ próximo ao ponto final da titulação[4], ou ainda determinação da derivada a cada ponto[11].

A seguir, são relatadas as estratégias investigadas para implementar um algoritmo seguro que possibilitasse, via programa, tornar este procedimento verdadeiramente automático.

IV.1 CONTROLE DE ADIÇÃO DO TITULANTE NA REGIÃO DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA.

Ao iniciar o programa de titulação é apresentada, ao usuário, a lista de dados mostrada na figura IV.1, a qual permite que ele defina os parâmetros da titulação. Estas informações são armazenadas para posterior tratamento de dados. De uma maneira geral os programas de aquisição de dados

DADOS DA TITULAÇÃO

A. IDENTIFICAÇÃO:

B. INTERVALO DE TEMPO DE ABERTURA DA VÁLVULA(SEG.)= 0

C. VARIAÇÃO RELATIVA DE POTENCIAL = 0

D. TITULANTE (MOL/Kg) = 0.0000

E. VOLUME DO TITULADO (ml) = 0.00

F. LIMITE DO NÚMERO DE PONTOS DE TITULAÇÃO = 0

G. FATOR ESTEQUIOMÉTRICO (mol titulante/mol titulado)= 0

H. NÍVEL DE RUÍDO = 0

I. ESCALA DA BALANÇA = 0.000

J. TITULANTE:

K. TITULADO:

L TIPO DE TITULAÇÃO:

PRESSIONE <Y> PARA ACESSAR PARÂMETROS

PRESSIONE <ESC> PARA ESCAPAR

FIGURA IV.1- Questionário apresentado no início do programa de titulação.

comportam-se segundo o fluxograma mostrado na figura IV.2. A cada leitura do potencial (2 médias de 50 leituras, $mpmv(1)$ e $mpmv(2)$), é testada sua estabilidade através de um limite máximo (r) em mv, introduzido pelo operador. Este teste é feito X vezes, em seguida é aumentado o valor de r até $r \geq 10r$. Alcançado este valor, o operador é avisado que a leitura não está confiável para efetuar a titulação, sendo esta interrompida e o programa retorna ao menu principal. No final da titulação esta poderá ser, opcionalmente, armazenada em disco rígido. A seguir o programa de tratamento de dados pode ser utilizado.

Numa titulação o ponto de equivalência é alcançado quando toda espécie de interesse da amostra reagiu estequiometricamente. Isto é indicado pela mudança em propriedades físico-químicas da solução titulante tais como mudança de cor, do potencial eletroquímico, etc.

Alguns programas modernos de controle de titulação necessitam de cerca de 30 incrementos de titulante para indicar o ponto final da titulação[10], o que leva um tempo considerável para executar esta operação. No entanto para uma titulação de rotina o ideal seria diminuir este tempo sem alterar a precisão e exatidão da determinação. Pensou-se então numa maneira de melhor alcançar este objetivo, acelerando a adição de titulante e ao chegar o mais próximo possível do ponto final da titulação, reduzir o tempo de adição do titulante e conseqüentemente o número de incrementos.

Com este intuito, um estudo foi realizado para melhorar a implementação do controle da adição do titulante na região próxima ao ponto final da titulação. Estudou-se a viabilidade de um algoritmo que "fresse" a titulação de maneira a obter, em tempo reduzido, um aumento no número de pontos na região próxima do ponto final, e conseqüentemente melhorar a exatidão da titulação.

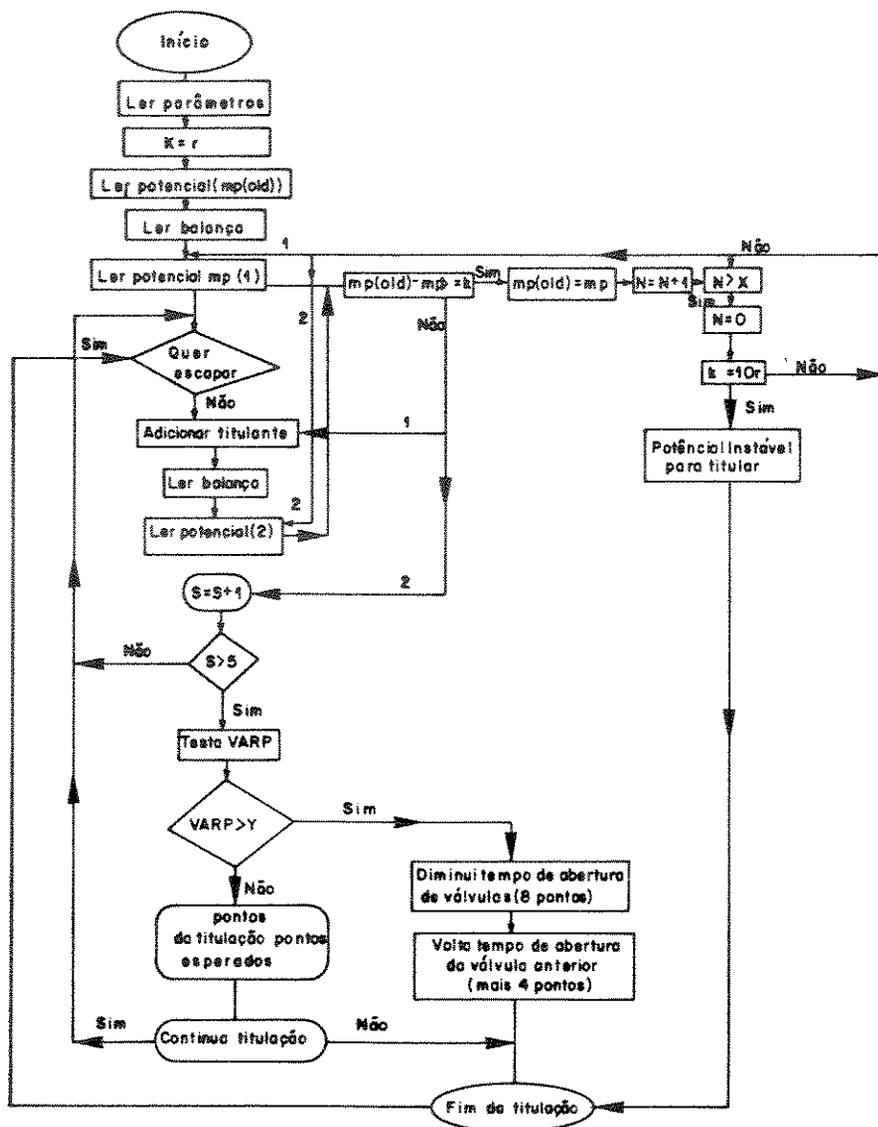


FIGURA IV.2 - Fluxograma do programa de titulação

N = nº de medidas do potencial; X = nº máximo de medidas a serem adquiridas antes de tomar a atitude drástica de suspender a titulação; S = nº de adições de titulante; Y = variação relativa de potencial (VARP) estipulada de acordo com dados mostrados na tabela IV.2*; mp = media atual dos potenciais lidos; $mp(oid)$ = última média dos potenciais lidos; r = variação da diferença potencial tolerada.

A priori tentou-se empregar a variação do tempo de estabilização do eletrodo, visto que na região de equivalência demora-se um tempo maior para que esta estabilização ocorra. Porém, apesar da variação do tempo de estabilização do eletrodo na região de equivalência ser muito brusca, como mostram os valores marcados da tabela IV.1, nem sempre esta tendência era obedecida tendo, em alguns casos, uma variação brusca em região não muito próxima ao ponto final da titulação. Provavelmente isto ocorreu por falhas na agitação da amostra, além do mais se faz necessário que os eletrodos fiquem bem próximos dos tubos de adição do titulante, principalmente para concentrações baixas onde são poucos os íons presentes a serem detectados pelo eletrodo a um curto intervalo de tempo. Em vista destes fatos resolveu-se abandonar esta técnica.

TABELA IV.1 - Variação do tempo de estabilização do eletrodo durante a titulação de Fe(II) 0.1mol/l com dicromato de potássio 0.1mol/l.

TEE	VTEE (x 100)	TEE	VTEE (x 100)	TEE(s)	VTEE (x 100)
6,3710	--	6,5898	4,6	6,8125	5,0
6,4179	4,0	6,5390	4,9	6,8594	4,6
6,4297	1,0	6,6484	10,9	7,1406	28,1*
6,4805	5,0	6,6406	0,7	7,6328	49,2*
6,4765	0,3	6,6484	0,7	7,7383	10,5*
6,4805	0,3	6,7031	0,7	7,8476	10,9*
6,5273	4,0	6,6367	6,6	7,9101	6,2
6,5390	1,1	6,6992	6,2	7,9687	5,8
6,5429	0,3	6,7617	6,2	8,0195	5,0

TEE - Tempo, em segundos, de estabilização do eletrodo.

VTEE - Variação do tempo, em segundos, de estabilização do eletrodo.

* - Pontos próximos ao ponto final da titulação.

A melhor maneira encontrada para identificação da aproximação do ponto final foi realmente a variação relativa da diferença de potencial encontrada entre adições

consecutivas do titulante, como mostra a tabela IV.2. Este critério pode ser aplicado a qualquer concentração analisada de modo a diminuir a massa a ser adicionada quando se observa uma maior variação do potencial. De acordo com os dados mostrados na tabela IV.2, pode-se adotar o critério de variação relativa de potencial (VARP) maior que 3 como parâmetro para diminuir o tempo de abertura da válvula antes do ponto de equivalência. O resultado da aplicação deste critério pode ser visto na figura IV.3, onde o gráfico mostra que o programa é capaz de diminuir a adição de massa próximo ao ponto final da titulação permitindo um aumento na precisão da determinação.

TABELA IV.2 - Variação relativa de potencial no decorrer da titulação de $\text{Fe(II)} 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ com dicromato de potássio $0,1 \text{ mol/l}$.

E(Mv)	VARP (× 100)	E(Mv)	VARP (× 100)	E(Mv)	VARP (× 100)
386,671		4.33,664	0,8563	515,888	1,4880
394,572	2,0432	439,124	1,2590	525,777	1,9168*
401,131	1,6624	444,278	1,1738	542,088	3,1023*
407,101	1,4883	450,002	1,2881	611,725	12,8461*
411,919	1,1835	456,939	1,5417	666,351	8,9291*
417,079	1,2527	464,193	1,5874	682,294	2,3925
421,250	1,0000	473,608	2,0283	692,303	1,4671
425,490	1,0064	487,237	2,8776	700,435	1,1746
429,982	1,0557	508,324	4,3279	705,869	0,7757

VARP - Variação relativa de potencial

* - Pontos próximos ao ponto final da titulação.

Um programa de controle, aquisição e tratamento de dados para executar titulações potenciométricas foi escrito para realizar automaticamente a titulação, armazenar os dados obtidos, e tratá-los de forma a obter o ponto final através de dois cálculos diferentes sendo eles; o cálculo pela segunda derivada e um cálculo de ajuste de curva da

primeira derivada. Para este último cálculo, com os pontos da curva da primeira derivada, ajustou-se um polinômio de segundo grau utilizando o método dos mínimos quadrados [29]. Depois de ajustada, tomou-se o ponto máximo da curva o qual corresponde a massa requerida para o cálculo da concentração do titulante. O programa se encarrega de calcular a concentração após ter adquirido esta massa. Uma vez terminada a aquisição de dados, o programa indaga se o operador deseja salvar os dados da titulação e em seguida se deseja começar outra titulação, permitindo, assim, que seja repetida quantas vezes se fizer necessário.

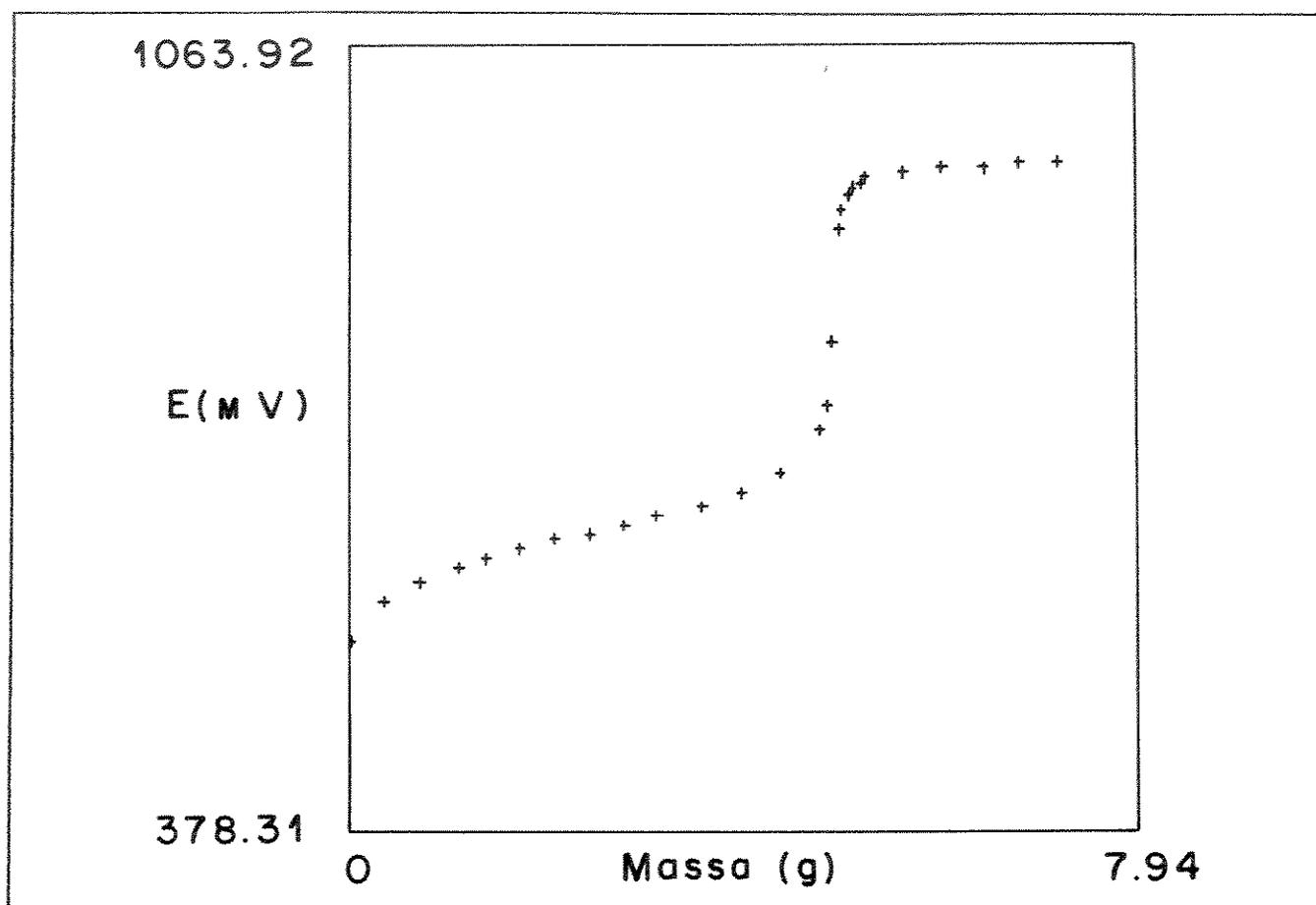


FIGURA IV.3 - Gráfico de uma titulação potenciométrica de Fe(II) 0,01 mol/l com $K_2Cr_2O_7$ 0,001667 mol.Kg⁻¹. Eletrodo de referência Ag/AgCl. Eletrodo indicador:Pt.

A tabela IV.3 mostra, como aplicação prática deste programa, cinco resultados comparativos, com uma média de dez titulações cada, para soluções de Fe(II) titulada com solução de $K_2Cr_2O_7$, usando-se eletrodo indicador de Pt e Ag/Cl como referência. Empregou-se sensibilidade de 1 mg na balança. O ponto final foi encontrado usando o método da segunda derivada. Optou-se por este último, visto que este apresentou melhor precisão e exatidão quando comparado ao cálculo da concentração obtida pelo ajuste de curva da primeira derivada.

TABELA IV.3 - Titulações de Fe(II) com $K_2Cr_2O_7$ em concentrações variadas, pelo método manual e pela unidade de adição gravimétrica.

Tit	Conc. ($K_2Cr_2O_7$) (mol.Kg ⁻¹) $\times 10^{-3}$	Manual			Gravimétrica			D.R.
		V(td) (ml)	V(tt) (ml)	$C_{Fe \pm dp}$ (mol.l ⁻¹)	V(td) (ml)	M(tt) (g)	$C_{Fe \pm dp}$ (mol.l ⁻¹)	
1	1,700	—	—	—	5,000	5,035	$(1,007 \pm 0,007) \times 10^{-2}$ $\pm 0,7\%$	
2	1,660	—	—	—	10,00	9,702	$(9,701 \pm 0,003) \times 10^{-3}$ $\pm 0,03\%$	
3	1,646	198,0	19,30	$(9,635 \pm 0,064) \times 10^{-4}$ $\pm 0,6\%$	19,90	1,956	$(9,691 \pm 0,048) \times 10^{-4}$ $\pm 0,5\%$	
4	1,639	49,20	49,60	$(9,900 \pm 0,052) \times 10^{-4}$ $\pm 0,5\%$	5,000	5,082	$(1,002 \pm 0,006) \times 10^{-4}$ $\pm 0,6\%$	
5	1,642	197,0	19,20	$(9,598 \pm 0,076) \times 10^{-5}$ $\pm 0,7\%$	20,00	1,968	$(9,678 \pm 0,070) \times 10^{-5}$ $\pm 0,7\%$	

V(td) = Volume do titulado, Fe(II); V(tt) = Volume do titulante($K_2Cr_2O_7$); $C_{Fe \pm dp}$ = Concentração do ferro e respectivo desvio padrão; M(tt) = Massa de titulante; D.R. = Diferença Relativa ((Gravimétrica - Manual / Manual) \times 100).

A concentração de Fe(II) foi encontrada pelo método manual, convencional, e pelo instrumento proposto neste trabalho. A precisão das análises se mostraram boas visto as pequenas quantidades de amostra utilizadas (5 ml, 10 ml, e 20 ml para concentrações da ordem de 10^{-4} mol/l).

Como as titulações utilizadas em laboratórios de rotina têm seus resultados expressos em mol.l⁻¹, não vale a pena expressar todos os valores das concentrações encontrados pela unidade gravimétrica em unidades de massa, sendo então apenas a concentração do titulante (K₂ Cr₂O₇) expressa em mol por quilograma da solução.

Como pode ser visto na tabela IV.3, através dos resultados comparativos, a unidade gravimétrica descrita neste trabalho apresenta a vantagem de redução de escala, isto é, emprega menores volumes de amostra e titulante, em consequência, torna-se mais econômica ao mesmo tempo que diminui a quantidade de materiais poluentes descartados pelo laboratório. Além do mais esta titulação é executada em aproximadamente quatro minutos, incluindo a obtenção do resultado final das concentrações.

O programa apresenta no final da titulação o gráfico, otimizado, da última titulação com suas massas equivalentes e respectivas concentrações, o qual pode ser visto na figura IV.3. O sub-programa SUB graph(px(),py(),countp%), foi escrito com o propósito de possibilitar o usuário a acompanhar o andamento da titulação em forma gráfica (curva de titulação), em tempo real e de forma auto-escalável.

Até o momento, como já foi mencionado anteriormente, se fez uso de dois algoritmos para tratamento de dados, o da primeira e da segunda derivada. Entretanto é possível introduzir no mesmo programa outros tratamentos de dados como por exemplo o de linearização proposto por Gran[30], ou seja, de posse do resultado armazenado, qualquer outro procedimento de cálculo pode ser introduzido com o mesmo objetivo do já existente.

Outra alternativa de se chegar mais próximo a região do ponto final, e conseqüentemente, diminuir o erro da titulação é através do estabelecimento de um

procedimento de rotina. Neste caso, o programa faria uma titulação, em seguida ele guardaria os resultados sendo esta primeira titulação tomada como sendo a de "aprendizado". Tendo-se conhecimento da região do ponto final a titulação seguinte seria feita através da abertura ininterrupta da válvula até uma porcentagem de massa adicionada, já conhecida da titulação de aprendizado, e, então, a adição seria "freada" na região do ponto final e em seguida continuar-se-ia até o término da determinação, abrindo-se a válvula a intervalos de tempo adequados e curtos. Esta operação poderia ser implantada, por exemplo, em locais nos quais se utilizam titulações de rotina e nas quais a concentração do titulado é sabida não flutuar em uma faixa muito larga.

Da maneira como foi escrito o programa de aquisição e tratamento de dados, o instrumento baseado na unidade gravimétrica pode efetuar, de maneira versátil, não só titulações de rotina como ponto a ponto e ainda deixa muito a ser pesquisado sobre sua aplicação dentro das titulações potenciométricas.

CAPÍTULO V

AUTOMACÃO DO MÉTODO DE POTENCIOMETRIA DIRETA: DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA POTÁVEL

V.1 - MEDIDA POTENCIOMÉTRICA DIRETA.

A diferença de potencial é a tendência medida eletricamente de uma espécie química de perder ou ganhar elétrons[31]. Tais medidas podem ser usadas como base numa determinação instrumental de concentração (mais exatamente da atividade). Isto é feito usando-se um potenciômetro apropriado conectado a um par de eletrodos imersos na solução da amostra para medir a tendência, em volts, de ocorrer uma reação. A concentração é então calculada a partir da diferença de potencial medido.

A determinação da concentração de um íon ou molécula pela medida potenciométrica direta requer apenas a comparação do potencial revelado pelo eletrodo indicador na solução analisada com seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão do analito. O eletrodo indicador é tratado como catodo e o eletrodo de referência como anodo. Devido a maioria dos eletrodos serem seletivos, etapas de separações preliminares raramente são requeridas. Em adição, medidas potenciométricas diretas são rápidas e prontamente adaptadas ao monitoramento contínuo e automático de atividade iônica.

O método potenciométrico abrange dois tipos de análises: aquelas baseadas na medida direta de um potencial de eletrodo, do qual a concentração de um íon ativo pode ser derivada, e aquelas originadas das variações na força eletromotriz de uma cela eletrolítica alcançadas através da adição de um titulante (titulação potenciométrica).

Na medida potenciométrica direta, o potencial da cela pode ser expresso como a soma do potencial eletrodo indicador, potencial do eletrodo de referência, e o potencial de junção.

$$E_{cell} = E_{ind} + E_{ref} + E_j \quad (v.1)$$

Todos métodos potenciométricos diretos são baseados na equação de Nernst que pode ser colocada na seguinte forma[32]:

$$\text{Tomando-se } P_x = -\text{Log} a_x; \quad \text{e} \quad P_a = -\text{Log} a_a \quad (v.2)$$

Para o ânion A^{n-} , à 25°C:

$$E_{cell} = K + \frac{0,0592}{n} \times P_a \quad (v.3)$$

Para o cátion X^{m+} , à 25°C:

$$E_{cell} = K - \frac{0,0592}{n} \times P_x \quad (v.4)$$

K = Constante

a_a = Atividade do ânion

a_x = Atividade do cátion

Como a constante K é proveniente de outras constantes[32], seu valor deve ser obtido experimentalmente. Esta determinação é feita usando o método de calibração do eletrodo o qual consiste em medir o E_{cell} para uma ou mais soluções padrão com P_a (ou P_x) conhecido e, supõe-se que K não varie quando a amostra é colocada no lugar da solução padrão. Para tal, a calibração deve ser feita no mesmo tempo da determinação do analito.

O método da potenciometria direta oferece a vantagem da simplicidade, e aplicabilidade no monitoramento contínuo de Pa (ou Px). Por outro lado apresenta duas desvantagens. Uma delas é que a exatidão da medida é limitada pela incerteza causada pelo potencial de junção E_j . Outra desvantagem deste procedimento que afeta as medidas à baixas concentrações (menor que 10^{-6} M), é que a medida do potencial é limitada pela baixa capacidade de manter estável a concentração das espécies constituintes do par redox que está sendo medido. Na medida do pH, por exemplo, esta estabilidade é conseguida com uso de solução tampão que permite leituras à concentrações hidrogeniônicas muito abaixo de 10^{-6} M, concentração esta tomada, normalmente, como limite para determinação envolvendo potenciometria direta. Além disso em soluções muito diluídas, a leitura do potencial torna-se lenta. A maior desvantagem do método de calibração do eletrodo é o erro causado pela incerteza do resultado devido a suposição de que o valor de K permanece constante entre a calibração e a determinação do analito.

Uma das maneiras de se utilizar medidas potenciométrica de forma adequada, dando resultados em termos de concentração é feita usando uma curva de calibração empírica. Para que este caminho forneça bons resultados é necessário que a composição iônica do padrão seja o mais próximo possível daquela em que se encontra o analito. Quando a concentração do analito não é alta se faz necessário adicionar, tanto na amostra como no padrão, um excesso de eletrólito inerte. Nestas condições, o efeito do eletrólito presente inicialmente na amostra torna-se desprezível e a curva de calibração fornecerá resultados em termos de concentração.

Um outro método aplicado à determinação potenciométrica direta, é o método de adição padrão. Neste caso o potencial do eletrodo é medido antes e depois da adição de pequenos volumes de solução padrão à um volume conhecido de amostra. Supõe-se que esta adição não altere a força iônica e o coeficiente de atividade do analito. Além disso assume-se que o padrão adicionado não altera, significativamente, o potencial de junção.

A instrumentação requerida no método potenciométrico direto, é relativamente simples requerendo um eletrodo de referência, um eletrodo indicador, e um potenciômetro que é utilizado como instrumento de detecção. São poucos os trabalhos encontrados na literatura tendo como objetivo o de modificar e inovar os instrumentos de detecção. Os mais modernos potenciômetros, por exemplo, encontrados permitem uma saída de dados analógico para ser conectado a um titulador contínuo, uma saída digital opcional e resolução de pH de 0,001 unidades e de potencial de redox de 0,1mv [33].

Por outro lado inovações nos métodos de medidas e cálculos podem ser propostas para a técnica analítica de potenciometria direta com o propósito de encontrar a precisão e exatidão requerida.

A técnica de potenciometria direta, com o uso de eletrodos seletivos, tem sido bastante utilizada nos laboratórios de controle de qualidade e de análises clínicas em função, principalmente, do desenvolvimento acelerado de novos eletrodos íon-seletivos, biossensores potenciométricos e eletrodos enzimáticos.

O uso destes sensores de modo convencional requer primeiramente a sua calibração. Esta operação demanda a preparação de soluções padrão, o ajuste da sua força iônica e/ou a adição de agentes liberalizantes da espécie de interesse. Grande quantidade de reagentes e tempo são normalmente alocados a esta operação. Em adição, a determinação de amostras requer, posteriormente, além da mesma operação de ajuste do meio, a realização de cálculos para expressar a concentração da amostra em unidades adequadas.

Procedimentos analíticos já descritos não incluem a etapa de calibração do eletrodo. Um procedimento automático para análise potenciométrica é encontrado na literatura [34] possibilitando a calibração do eletrodo-íon seletivo e medida de pH, no entanto é necessário que o usuário prepare, à parte, as soluções padrão.

Levando em consideração os aspectos acima relatados, e tomando como ponto de partida que a análise de flúor na água é de vital importância para o cotidiano, avaliou-se

ser esta uma boa aplicação para o manipulador gravimétrico de soluções. Tendo ele (no protótipo atual) três frascos buretas, estabelece a possibilidade de adicionar soluções padrão de diferentes concentrações para uso do método de curva de calibração, no uso de adição padrão e na adição de soluções condicionadoras do meio.

V.2 - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA POTÁVEL

O método recomendado pela SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A) para determinação de fluoreto na água potável, é a potenciometria direta com eletrodo seletivo de fluoreto. A aplicação deste método juntamente com a espectrofotometria e titulações potenciométricas catalíticas também podem ser encontrados na área farmacêutica, as quais têm sido descritas na literatura[35]. Outras aplicações da potenciometria direta e uso de eletrodos seletivos para determinação de fluoreto, podem ser encontradas na literatura como, por exemplo, determinação de fluoreto em materiais biológicos[36], e em soluções e eletrólitos de produtos alumínicos[37,38].

Em se tratando de análise de resíduos e, principalmente na análise de flúor em água, o uso de eletrodos seletivos é bastante citado na literatura[39-43].

A maior parte destas análises são baseadas em instrumentos convencionais tornando o experimento lento. Outros, disponíveis comercialmente, são capazes de fazer determinações simultâneas de parâmetros múltiplos mas além do alto custo são de difícil manuseio e manutenção.

Sendo assim, este capítulo discute a automação da técnica de potenciometria direta usando a bureta gravimétrica para determinação de fluoreto na água potável.

V.3 - PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de água foram analisadas por potenciometria direta com eletrodo específico para o ânion fluoreto (Radelkis, modelo OP-F-07113). Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de prata-cloreto de prata com junção dupla de solução 10% de cloreto de potássio (Analion, modelo V620). Um potenciômetro Micronal, adequado à realização de detecção potenciométricas com eletrodos específicos, foi empregado na execução deste trabalho.

V.3.1 - REAGENTES

- Solução padrão de fluoreto, NaF, de concentração $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$.
- Solução tampão para ajuste de força iônica, TISAB. É disponível como

produto comercial, Orion Cat. No.94-09-00, ou pode ser preparado da seguinte maneira:

Em 500ml de água destilada adicione 57,0ml de ácido acético glacial, 58,0g de cloreto de sódio, e 4,00g de CDTA (ácido ciclo hexileno dinitrilo tetraacético). Agite até dissolver. Coloque em um banho de água gelada para esfriar. Adicione à solução, lentamente, NaOH 5M(em torno de 25,0ml) com agitação, até atingir um pH entre 5,00 e 5,50. Espere atingir a temperatura ambiente e transfira para um balão volumétrico de 1 litro e adicione água destilada até o nível.

O teor de flúor em água potável é expresso como a concentração total de íons fluoreto. Como a resposta do eletrodo é causada pelo íon fluoreto livre, a amostra deve ser tratada para liberá-lo de complexos de alumínio e ferro. A força iônica total deve-se manter constante, e o pH deve ser ajustado.

Neste procedimento, todas as amostras e padrões são tratadas com tampão ajustador de força iônica total da Orion, TISAB, o qual tampona a amostra em pH 5 a 6, contendo CDTA. Calibrando em TISAB, a resposta do eletrodo para concentração de amostra com fluoreto independe do nível ou natureza da espécie complexante.

V.4 - PROGRAMA PARA DETERMINAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DIRETAS

Junto ao programa de controle da bureta gravimétrica, já relatado, um programa de aquisição de dados do potenciômetro foi escrito para possibilitar a automação das etapas envolvidas em determinações potenciométricas diretas. O programa, inicialmente, apresenta ao operador um menu que possibilita o uso não só da determinação potenciométrica direta como também do método de adição padrão (ainda não implementado). Optando pela leitura direta (item 1 do menu, figura V.1), o usuário terá opções entre fazer uma nova curva de calibração, ou apenas fazer a leitura direta da sua amostra. Um diagrama de fluxo contendo as principais funções do programa se encontra descrito na figura V.2.

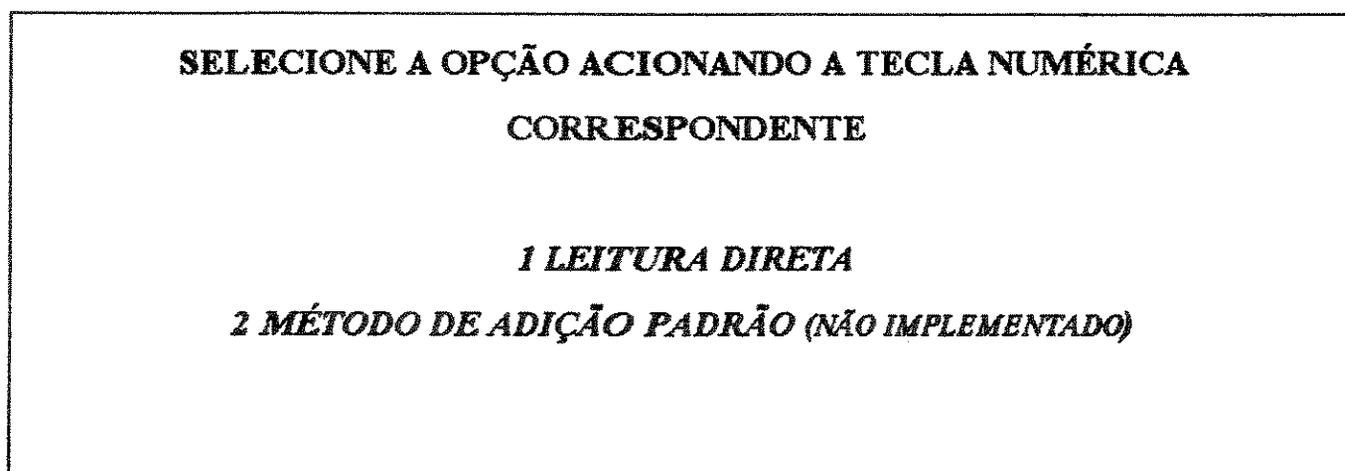


FIGURA V.1 - Menu apresentado ao usuário no programa para determinações potenciométricas diretas.

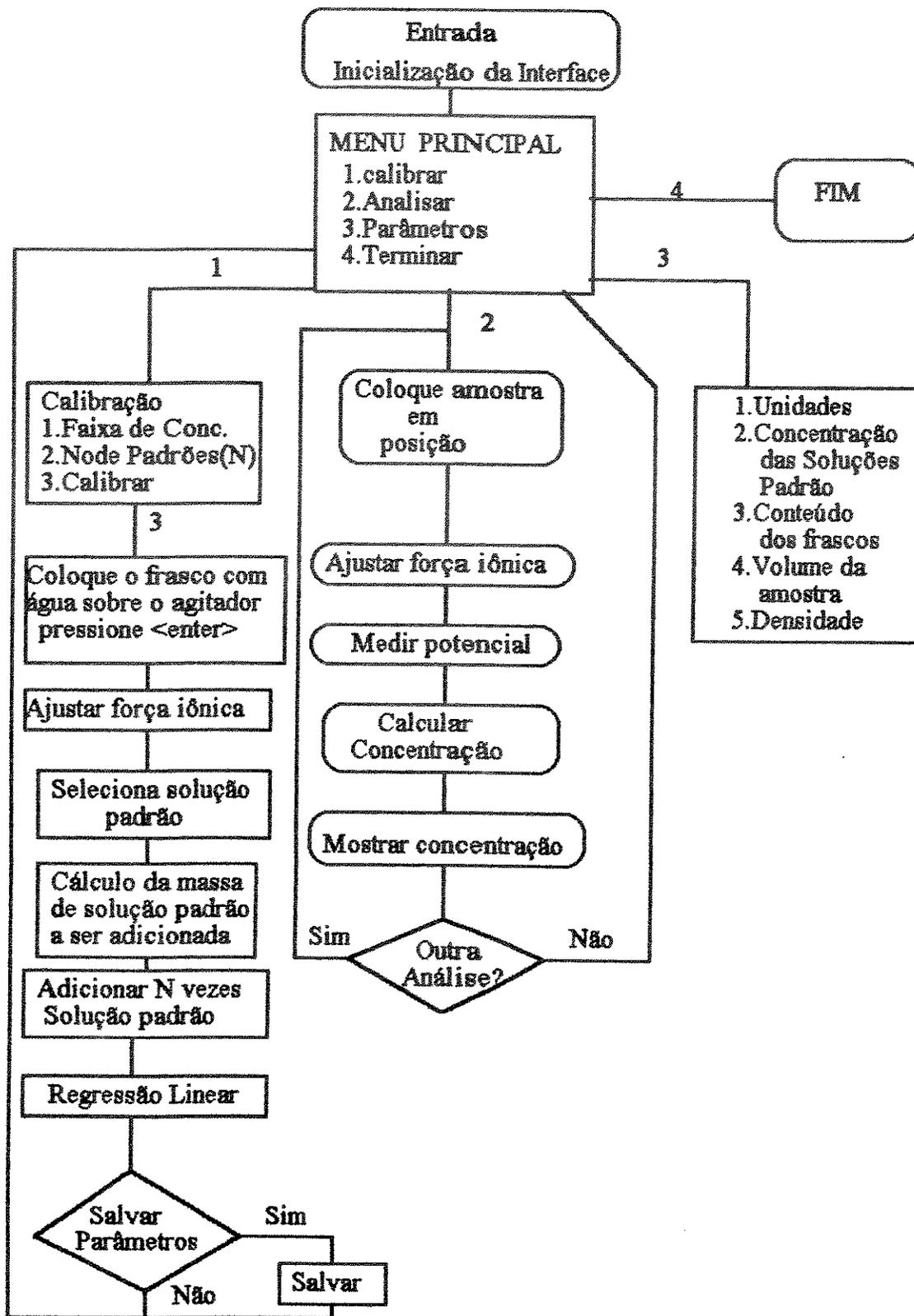


FIGURA V.2 - Diagrama de fluxo do programa de determinação potenciométrica automática.

V.4.1 - CALIBRAÇÃO

Em relação a outras propostas de automação da mesma técnica, aquela aqui descrita apresenta a vantagem de realizar a calibração automática do sistema potenciométrico. Para executar esta calibração, o usuário simplesmente coloca sobre um agitador magnético um volume pré-determinado de água deionizada, mergulha as três saídas de solução da bureta gravimétrica e aciona o sub-programa de calibração. O programa por sua vez, conhecendo a concentração das soluções padrões presentes na bureta, e tendo adquirido, através do usuário, a faixa de concentração sobre a qual a calibração deve se estender e o número de padrões requisitados, obtém, automaticamente, os padrões necessários e toma para cada um deles a medida potenciométrica. A medida do potencial é feita adotando-se critério de estabilidade semelhante ao descrito anteriormente para as titulações potenciométricas. Os dados são posteriormente tratados para a obtenção de uma curva de calibração, que é apresentada ao operador na tela do microcomputador.

O programa corrige para a diluição as concentrações da espécie de interesse conhecendo as densidades das soluções padrão. Caso seja requisitado, o programa adiciona da bureta nº.3, figura V.3, uma solução de ajuste de força iônica e/ou condicionamento do meio. A diluição causada pela adição da massa de solução padrão não é suficiente para alterar consideravelmente a força iônica do meio após ter este sido ajustado, uma vez que concentrações de padrões relativamente altas são empregadas. A figura V.4 mostra uma cópia da tela do microcomputador após a obtenção de uma curva de calibração para fluoreto.

V.4.2 - DETERMINAÇÕES

Amostras a serem determinadas pela técnica potenciométrica podem ser posteriormente colocadas sobre o agitador magnético. A única exigência é a de que o

volume inicial da amostra seja o mesmo daquele utilizado na calibração do sistema. O operador ao optar pela leitura direta, apresentada no menu (figura V.2), aciona o programa que condiciona o meio e toma a medida potenciométrica convertendo-a para concentração com o uso dos resultados previamente obtidos durante o procedimento de calibração.

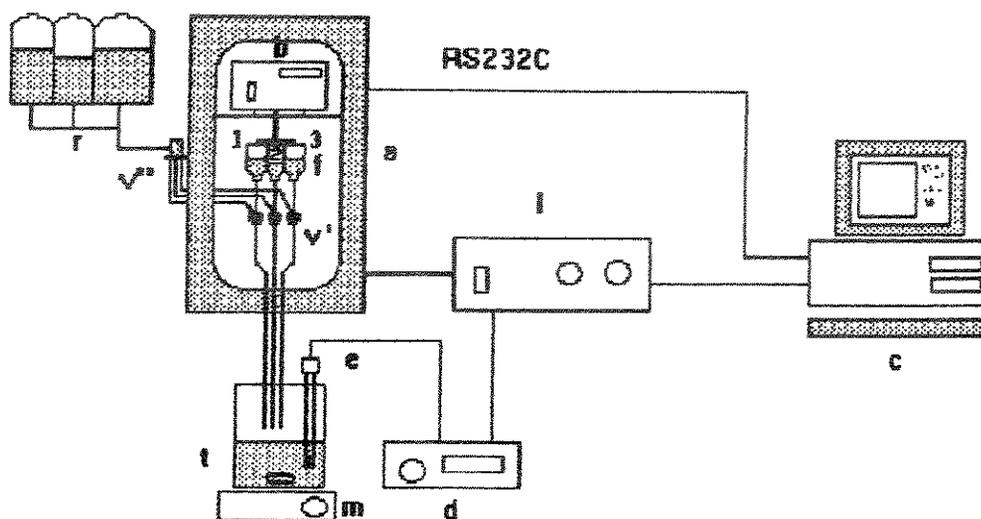


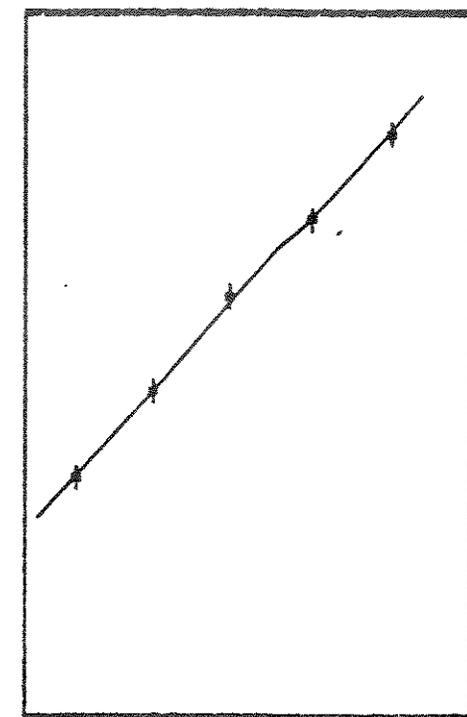
Figura V.3. Diagrama Esquemático do Sistema Gravimétrico Automático utilizado na Determinação potenciométrica. r, frascos reservatórios de reagentes; b, balança digital; f, frascos internos a partir dos quais os reagentes são adicionados; m, agitador magnético; e, eletrodo seletivo a F⁻; d, potenciômetro; t, frasco contendo amostra ou padrão; i, interface de controle das válvulas e de aquisição de dados; c, microcomputador; v' e v'', microválvulas eletromecânicas de 3 e 2 vias, respectivamente.

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA: F -

418.48

E(mV)

183.64



2.64 -LOG [C] 5.41

 $(y=ax+b)$

a= 59.81

b= 87.32

r= 9.998E-01

<C> NOVA CURVA DE CALIBRAÇÃO
<D> LEITURA DIRETA DA AMOSTRA
<RET> MENU

FIGURA V.4 - Cópia da tela do microcomputador após a obtenção de uma curva de calibração para fluoreto.

V.5 - AVALIAÇÃO DO SISTEMA AUTOMÁTICO

O sistema proposto foi avaliado para determinação potenciométrica de fluoreto em água potável. Os frascos n.º 1 e 2, figura V.3, continham, respectivamente, soluções padrão de fluoreto em concentrações de 1.0×10^{-3} e 1.0×10^{-2} mol/l. O frasco n.º 3 continha uma solução de TISAB utilizada para liberalização do F^- complexado e para ajuste da força iônica. A massa adicionada de TISAB era em torno de 1.3g. Após calibração (feita com 5 pontos na faixa de 1.0×10^{-5} a 1.0×10^{-3} mol/l) quatro amostras de água potável coletadas de torneiras, em locais diferentes, foram analisadas pelo método convencional manual e pelo automático proposto. Os resultados se encontram descritos na tabela V.1.

TABELA V.1 - Resultados comparativos para determinação de Fluoreto pelo método convencional e pelo automático proposto.

Amostras	Concentração de Fluoreto (M)	
	Método Convencional	Método Proposto
1	4.0×10^{-5}	$3.9(\pm 0.2) \times 10^{-5}$ *
2	3.8×10^{-5}	3.6×10^{-5}
3	4.1×10^{-5}	4.1×10^{-5}
4	3.5×10^{-5}	3.7×10^{-5}

* - média de 5 medidas \pm desvio padrão relativo.

A calibração do sistema, utilizando-se 5 pontos, demanda apenas 6 minutos e economiza uma grande quantidade de agente condicionador e de solução padrão uma vez que o volume de partida de água deionizada foi de apenas 10,0ml. A medida da amostra e expressão final do resultado da análise não toma mais do que 40s após a apresentação da solução ao sistema automático.

Além da economia de tempo e de reagentes que o procedimento apresenta nestes métodos de análises rotineiros, o usuário ainda dispõe da possibilidade de utilizar o sistema para preparações de soluções padrão tendo a seu favor a exatidão que a técnica gravimétrica possui. A única etapa não automatizada, no presente sistema, diz respeito a lavagem dos eletrodos entre as determinações das diferentes amostras.

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA DO NÚMERO KAPPA

VI.1 - Introdução

A lignina é um dos componentes encontrados nos vegetais da divisão *Spermatophyta*[44]. Dentro desta divisão, as madeiras são as fontes de matérias-primas mais utilizadas para fabricação de pasta de celulose, representando cerca de 90% das matérias-primas fibrosas consumidas para tal fim. Na composição da madeira, encontra-se um teor de lignina de 15 a 35%.

A remoção da lignina e de outras impurezas se faz necessário quando se deseja um papel de alvura elevada e de melhor qualidade.

Uma das reações usadas para determinação de lignina sob condições padrões, é a sua oxidação com permanganato de potássio em solução ácida[44].

O número de permanganato, também chamado de número K [44], consiste do número de mililitros da solução de permanganato de potássio (concentração 0.1N), consumida por um grama de pasta celulósica absolutamente seca.

A quantidade e concentração da solução de permanganato utilizada no ensaio, e a quantidade de permanganato remanescente no final da reação são fatores que influenciam fortemente na determinação do número de permanganato de uma pasta celulósica. Outros fatores que influenciam de forma considerável esta determinação, são a temperatura e o

tempo de reação, logo condições padrões devem ser fixadas e rigorosamente observadas [44].

Em pasta de alto rendimento a determinação do número de permanganato não é aplicado, e existe uma variação na quantidade de permanganato remanescente no final da reação quando pastas com teores diferentes de lignina são analisados. Por esta razão, houve opção por uma mudança do número de permanganato para número kappa(κ), onde há uma variação na quantidade de amostra e efetua-se uma correção no cálculo final, baseado em valores determinados empiricamente. O número kappa ficou então sendo definido como o número de mililitros de solução de permanganato de potássio 0.1N, consumido por um grama de pasta seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de 50% de permanganato.

A determinação titulométrica do número κ é muito utilizada nos laboratórios de controle de processo das indústrias de papel e celulose. Sua grandeza é empregada na dosagem de agentes alvejantes necessários ao processo de produção do papel. A normalização ISO 302-1981, estabelece as condições para determinação manual do valor do número κ [45]. Como todo procedimento manual, aquele da determinação do número κ está sujeito a fontes de inexatidão e imprecisão que têm origem nos fatores relacionados à qualidade do trabalho do operador encarregado de executar as diversas etapas necessárias à sua obtenção.

Dentre as operações necessárias à obtenção do número κ aquelas que estão sujeitas mais facilmente a erros seriam: as três medidas de volume (volume de solução 0,02 mol.l⁻¹ de KMnO₄; volume de solução de Na₂S₂O₃ 0,1 mol.l⁻¹ gasto na prova em branco e na titulação de permanganato após reação com a polpa); medida do intervalo de tempo de processamento da reação entre a polpa e a solução de permanganato (10 min.) e minimização do intervalo de tempo da titulação do iodo produzido pelo excesso de KMnO₄ não reagido. Além destes parâmetros, a confiabilidade no título das soluções de

permanganato e tiosulfato de sódio empregadas na determinação deve ser alta a fim de se evitar erros sistemáticos de difícil identificação.

Talvez com o objetivo de minimizar a ocorrência significativa destas fontes de erros acima expostas, a normalização ISO 302-1981 estabelece o uso de quantidades altas de reagentes e polpa. Uma única determinação de número Kappa requer a utilização de 100 ml de H_2SO_4 (2 mol.l^{-1}), 100 ml de permanganato de potássio $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$, 20 ml de solução 1 mol.l^{-1} de iodeto de sódio e cerca de 25 ml de solução $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de tiosulfato de sódio. Reagentes de grau analítico de pureza (PA) são necessários. As indústrias de papel e celulose têm tentado reduzir este consumo diminuindo, por exemplo, à metade a quantidade de reagentes, o que leva a uma redução considerável do custo de uma determinação. No entanto, uma diminuição mais expressiva da escala, por exemplo, de cerca de 10 vezes implicaria em erros bastante significativos caso o procedimento fosse executado de forma convencional.

Recentemente, a automação de metodologias analíticas, através do uso de instrumentos controlados por microcomputadores, tem se mostrado como uma tendência clara nos laboratórios de controle de processos e de qualidade, possibilitando a execução de procedimentos complexos com a intervenção mínima do operador. Desta forma, o resultado final de uma determinação apresenta um alto grau de confiabilidade ao mesmo tempo que se viabiliza a redução do consumo de reagentes.

Foi com este intuito que pensou-se em utilizar a bureta gravimétrica, já descrita anteriormente, na automação da determinação do número kappa.

VI.2 - Parte Experimental.

VI.2.1 - Monitoração das titulações.

A figura VI.1 mostra o equipamento utilizado na automação da determinação do número kappa. Os três frascos internos da unidade gravimétrica comportam soluções de

tiosulfato de sódio, permanganato de potássio e iodeto de potássio necessárias a determinação do número κ .

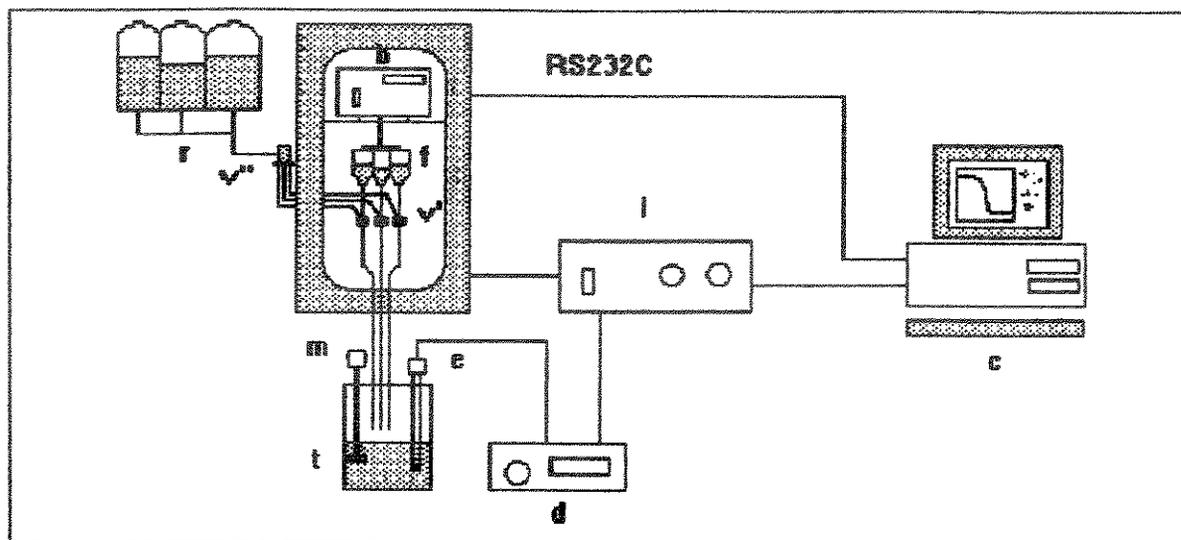


Figura VI.1. Diagrama Esquemático da Bureta Gravimétrica Automática utilizada na Determinação do Número Kappa. r, frascos reservatórios de reagentes; b, balança digital; f, frascos internos a partir dos quais os reagentes são adicionados; m, agitador mecânico; e, eletrodos de platina; d, biamperímetro; t, frasco de titulação; i, interface de controle das válvulas e de aquisição de dados; c, microcomputador; v' e v'', microválvulas eletromecânicas de 3 e 2 vias, respectivamente.

A monitoração de todas as titulações necessárias a determinação do número κ foi feita biamperometricamente e executadas fazendo uso da bureta gravimétrica. Neste tipo de monitoração eletroquímica, a corrente gerada pela aplicação de uma pequena diferença de potencial (cerca de 150 mV) entre dois eletrodos de platina, imersos na solução titulada contendo um par redox (no caso I_2/I^-), sofre um decréscimo a medida que uma das espécies do par é removida pela adição do titulante. Nas titulações necessárias à determinação do número κ a diminuição da concentração de I_2 , causada pela adição de

tiosulfato, é monitorada. No sistema automático empregado, o biamperímetro, Radelkis modelo OP-508, tem sua saída monitorada através da interface que converte o valor analógico da corrente em um valor digital de resolução de 12 bits o qual pode ser acessado pelo microcomputador.

O programa controla a adição do titulante abrindo inicialmente a válvula referente à solução de tiosulfato e monitorando a corrente, que varia muito pouco nos instantes iniciais da titulação. Variações apreciáveis da corrente são empregadas, em um processo de realimentação, para indicar o instante em que a titulação se aproxima do seu final. A grandeza da variação da corrente e seu valor absoluto são empregados, então, para controlar o tempo de abertura da válvula com o objetivo de localizar, o mais exatamente possível, a massa do ponto final da titulação. Quando a corrente atinge um valor mínimo, pré-fixado pelo operador, a quantidade de titulante adicionada é tomada como aquela necessária para se atingir o ponto final. A figura VI.2 mostra como o tempo de abertura da válvula, que comanda a adição da solução titulante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, é alterada a medida que a corrente decresce em direção ao valor residual.

VI.2.2 - Soluções.

As seguintes soluções foram empregadas na determinação automática do número κ através de titulação gravimétrica:

S.1. Solução de dicromato de potássio contendo 1,225 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

por litro, em H_2SO_4 0,5 M.

S.2. Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,20 mol.Kg⁻¹.

S.3. Solução de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,15 mol.Kg⁻¹.

S.4. Solução de iodeto de potássio 0,5 mol.Kg⁻¹

S.5. Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,20 mol.l⁻¹.

As concentrações das soluções S.2 a S.4 foram estabelecidas de forma que massas de pelo menos 1 g de cada reagente necessário a uma determinada titulação, fossem manipuladas pela unidade gravimétrica. Desta forma, o erro máximo esperado na medida da massa transferida seria de 0,2%[46].

VI.2.3 - Procedimentos.

VI.2.3.1 - Determinação do ponto final da titulação

Biamperometria é uma técnica na qual dois eletrodos inertes idênticos são empregados com uma pequena diferença de potencial, tal como 50 - 200 mv, aplicada entre eles. As espécies são oxidadas e reduzidas, portanto apenas uma pequena diferença de potencial é requerida para que ambos processos ocorram. A técnica titulométrica, acompanhada biamperométricamente, na qual a corrente cai abruptamente na região do ponto final da titulação, é chamada "dead-stop"[47].

Para as titulações biamperométricas utilizadas neste trabalho, fez-se uma monitoração da saída do amperímetro e assumiu-se que a variação da diferença de potencial (dcr) era proporcional a variação da corrente. Sendo assim, observou-se que uma variação abaixo de 100 mv se aproximava do ponto final da titulação. Até este ponto a válvula permanecia aberta, a partir de então ela foi aberta a intervalos de tempo t relacionado a leitura da diferença de potencial na saída do amperímetro (crt), até alcançar o ponto final da titulação. A figura VI.2 mostra as regiões aproximadas de uma titulação biamperométrica onde foram alterados os tempos de abertura da válvula.

VI.2.3.2. Padronização das soluções de tiosulfato de sódio e permanganato de potássio.

Para determinação do número κ se faz necessário que as soluções de KMnO_4 (S.3) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (S.2) tenham suas concentrações exatamente conhecidas. Por se tratar, neste trabalho, de medidas gravimétricas, as concentrações, referentes as soluções adicionadas pela bureta, são convenientemente expressas em mol por quilograma da solução (mol.Kg^{-1}).

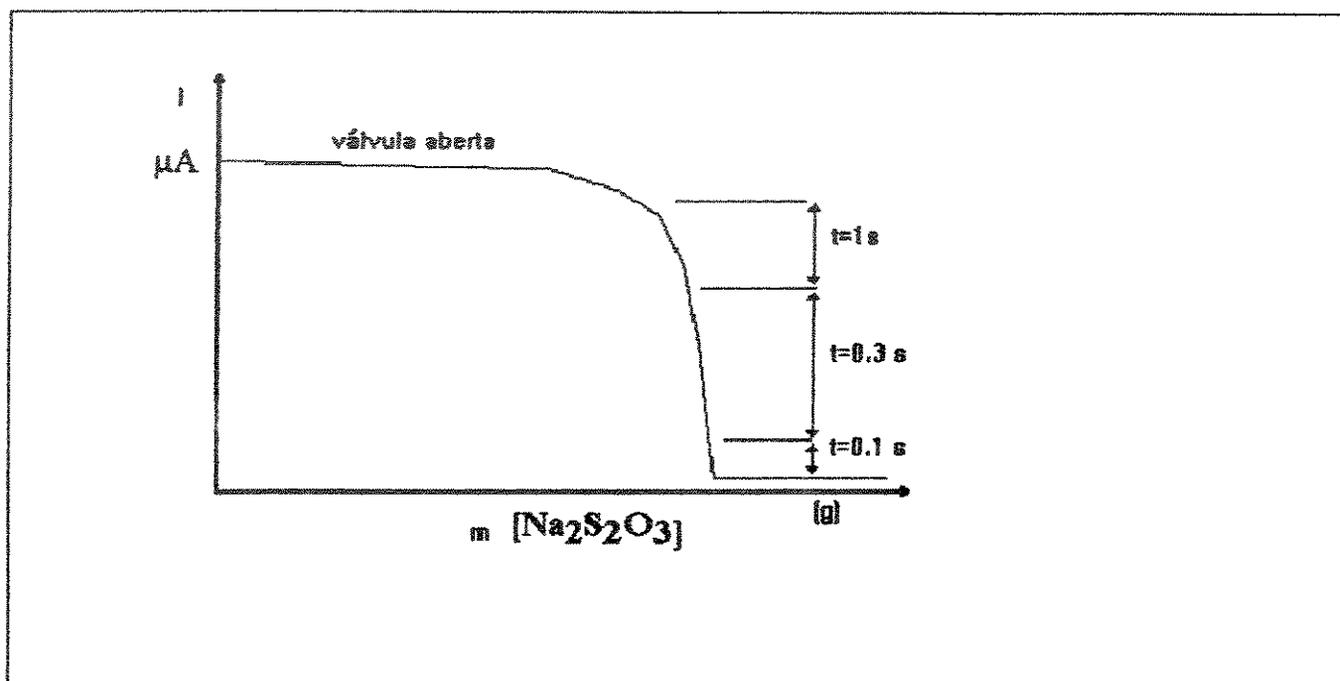


Figura VI.2 - Controle da adição do titulante para titulação biamperométrica.

A concentração da solução de tiosulfato ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$) é determinada primeiramente. Para isto, o operador apresenta ao titulador um frasco contendo 20,0 ml da solução padrão primário de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (S.1). O programa de controle adiciona, em excesso, solução de iodeto de potássio (S.4) e titula o iodo formado com a solução de tiosulfato. A massa de solução de tiosulfato necessária para se atingir o ponto final é obtida e seu valor automaticamente empregado para se encontrar a concentração da solução de tiosulfato.

Uma vez tendo-se padronizado a solução de tiosulfato, a solução de permanganato tem seu título conhecido ($[KMnO_4]$) pela apresentação de cerca de 50,0 ml de uma solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ (S.5) ao instrumento. Sob controle do microcomputador, uma massa conhecida da solução de permanganato (cerca de 1,0 g) é adicionada seguida de excesso (3,5 g) de solução de iodeto de potássio (S.4). O iodo formado é titulado com a solução de tiosulfato padronizada na etapa anterior. Estes dois procedimentos são selecionados pelo operador através de itens de menus apresentados pelo programa de controle, como é mostrado na figura VI.3. Os valores das concentrações são armazenados em memória e em disco para posterior uso na determinação do número κ .

O programa de padronização das soluções de tiosulfato e permanganato, e a determinação do número κ está representado pelo diagrama de bloco mostrado na figura VI.4.

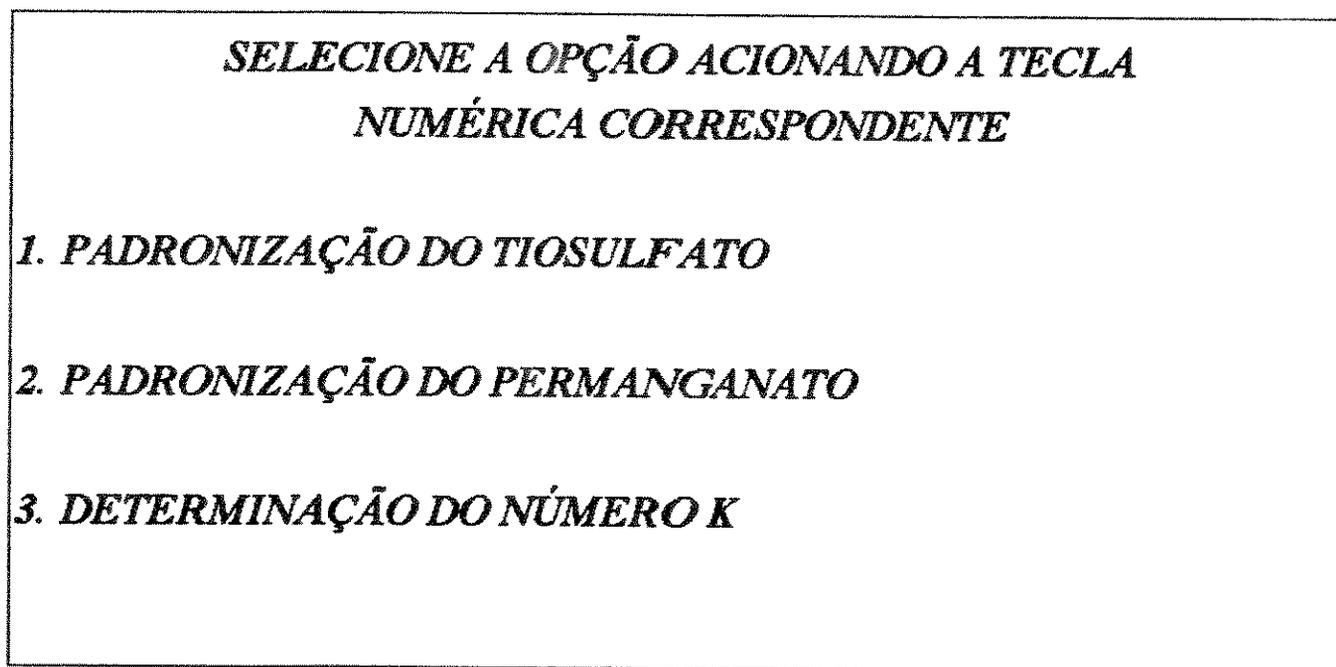


FIGURA VI.3 - Menu apresentado ao usuário no programa para determinação automática do número kappa.

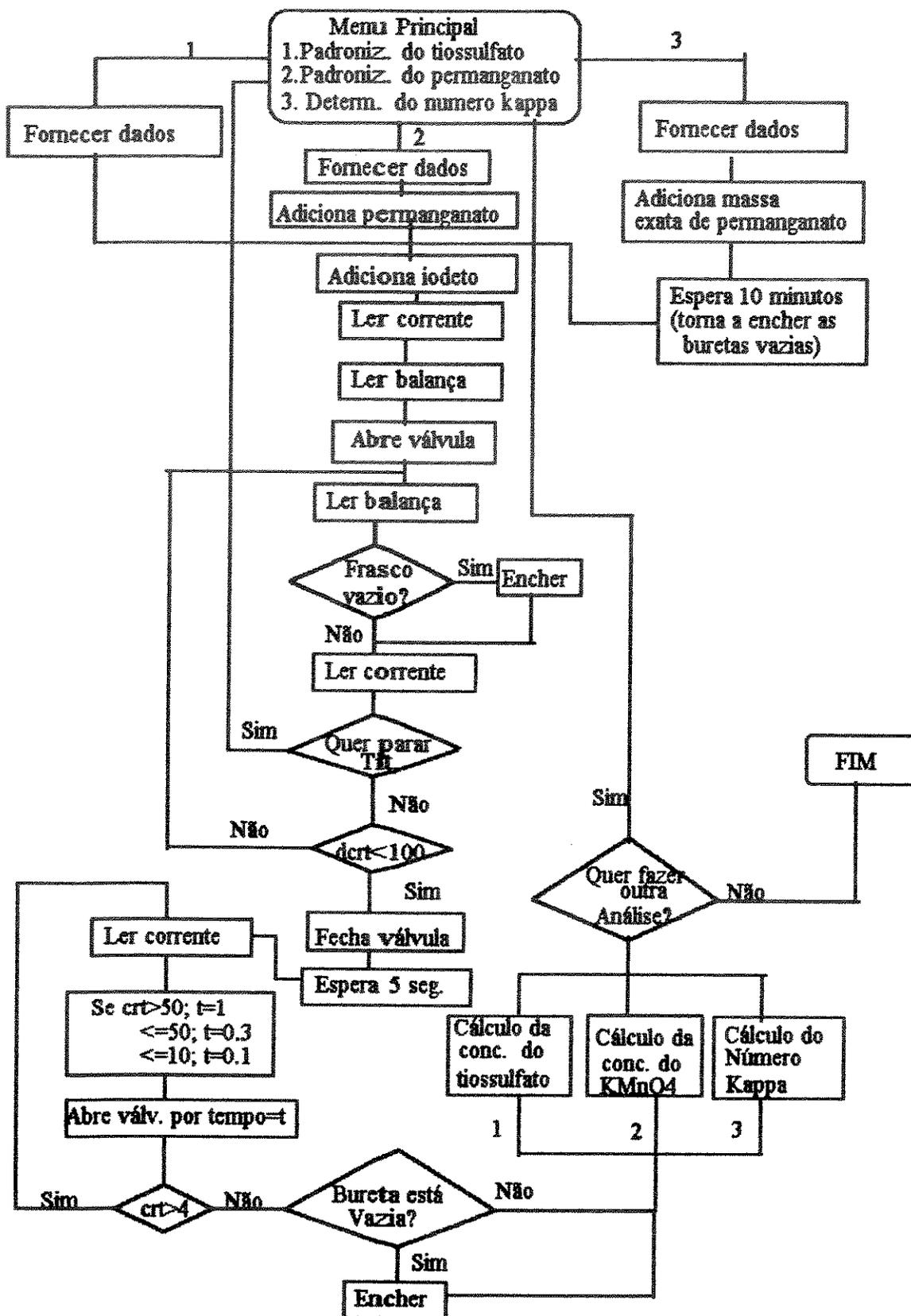


Figura VI.4 - Diagrama de bloco do programa de padronização das soluções do tiosulfato e permanganato, e da determinação do número kappa.

VI.2.3.3. Determinação do número κ .

Uma vez que as soluções de permanganato e tiosulfato foram padronizadas, as determinações de número κ podem ser efetuadas. O operador seleciona o item correspondente a esta operação, contido no menu principal fornecido pelo programa. O programa aceita a seleção somente se as soluções de permanganato e tiosulfato tiverem sido padronizadas ou se suas concentrações forem conhecidas e armazenadas previamente..

Para cada determinação o operador deverá introduzir inicialmente, via teclado do micro, a massa úmida da polpa (μ) a ser utilizada na determinação. A quantidade de massa empregada foi selecionada, com base no valor do número κ esperado para a amostra, de forma a consumir cerca da metade do permanganato acrescentado ao frasco de reação. Por exemplo, a massa seca se situa ao redor de 0,25 e 1,5 g para determinações em amostras cujos números κ esperados são respectivamente em torno de 18 e 2. A massa é apresentada de forma dispersa em 100,0 ($\pm 0,5$) ml de solução de H_2SO_4 0,2 mol.l⁻¹ e mantida, durante a determinação, sob agitação mecânica. Os tubos de escoamento das soluções são mergulhados na solução assim como o par de eletrodos para monitoração biamperométrica. Tendo apresentado a amostra, o operador simplesmente pressiona a tecla <enter> do teclado do micro e a determinação do número κ é feita automaticamente.

O programa calcula, com o conhecimento da concentração da solução de permanganato, a massa desta solução que deve ser adicionada aos 100,0 ml de solução ácida contendo a polpa dispersa de forma a obter, no frasco de reação, a mesma concentração final de permanganato utilizada na determinação convencional do número κ . A equação empregada pelo programa neste cálculo é a seguinte:

$$mk = \frac{0,2}{[KMnO_4] - 0,002} \quad (\text{vi.1})$$

A massa de solução de permanganato necessária é adicionada e ao final desta operação o microcomputador conta o intervalo de tempo de 10 minutos recomendado para a reação com a lignina[45]. Durante o tempo de espera, o micro automaticamente recarrega os frascos de reagentes internos à unidade gravimétrica com as massas de cada reagente transferidas nas operações anteriores. Ao final dos 10 min, 3,5 g da solução de iodeto de potássio são adicionados ao frasco de reação. Logo a seguir a titulação do iodo formado, com a solução de tiosulfato, é iniciada. O ponto final é encontrado e a massa gasta da solução (mT) é empregada no cálculo do número κ . Esta titulação final é executada em cerca de 2 minutos.

VI.3 - Processamento de dados.

Ao finalizar a titulação, o operador é requerido pelo programa a fornecer o fator de correção para a obtenção da massa seca (fs) de polpa e a temperatura na qual se realizou a determinação (T). Caso nenhum valor para a temperatura tenha sido fornecido o programa assume que a determinação foi feita a 25°C. Fornecidos estes dados, o programa executa os cálculos encontrando, inicialmente, o valor do número κ corrigido para o consumo de 50% de permanganato (κ'). A seguir, se necessário, este valor é novamente corrigido para a temperatura de 25°C. O resultado final é apresentado na tela do microcomputador, enviado à impressora e armazenado em disco para posterior exame. As equações empregadas internamente pelo microcomputador para realizar os cálculos estão relacionadas a seguir:

VI.3.1 - Cálculo da massa seca (ms) de polpa:

$$ms = mu \cdot fs \quad (\text{vi.2})$$

VI.3.2 - Cálculo da porcentagem de solução $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ de KMnO_4 (VC) consumida e do número κ corrigido para consumo de 50%.

Inicialmente a massa de solução de KMnO_4 adicionada é convertida em volume de solução $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ de KMnO_4 (VK) pela equação:

$$VK = \frac{[\text{KMnO}_4] \times mK}{0,02} \quad (\text{vi.3})$$

O volume de solução de KMnO_4 restante (VR) é calculado por:

$$VR = \frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \times mT}{0,02 \times 5} \quad (\text{vi.4})$$

porcentagem volumétrica de solução de KMnO_4 consumida (VC) é então calculada:

$$VC = \frac{VK - VR}{VK} \times 100 \quad (\text{vi.5})$$

O valor de VC é empregado para se calcular o valor do número κ (κ') corrigido para um consumo de 50% da solução de KMnO_4 através da equação[45]:

$$\text{Log}K' = \text{Log} \frac{VK - VR}{ms} + 0,00093(VC - 50) \quad (\text{vi.6})$$

VI.3.3 - Cálculo do fator de correção para temperatura (f_T)[45]:

$$f_T = [1 + 0,013(25 - T)] \quad (\text{vi.7})$$

VI.3.4 - Cálculo final do número k (k):

$$k = k' \cdot f_T \quad (\text{vi.8})$$

VI.4 - Resultados e Discussão.

O procedimento automático de determinação do número κ foi comparado com aquele recomendado pela ISO 302-1981. Os resultados (médias de triplicatas) de amostras típicas de polpa são apresentados na tabela VI.1. Pode-se verificar que o procedimento automático fornece resultados que apresentam precisão satisfatória (ao redor de 0,6 % para $\kappa > 15$ e 2,5% para $\kappa > 1$), de acordo com a precisão requerida pela norma TAPPI (3,8% para kappa entre 2,5 e 20)[48]. Os resultados mostram, também, uma concordância muito boa com aqueles obtidos através do método volumétrico convencional. As linhas 5 e 6 da tabela VI.1 referem-se à determinações feitas em amostras cujos valores de número κ foram fornecidos pela RIPASA. Estes valores permitem uma comparação, embora preliminar, de resultados inter-laboratoriais e demonstram uma boa concordância.

O método automático aqui proposto apresenta algumas vantagens sobre o método convencional volumétrico recomendado para uso na determinação do número κ . Uma vez que as etapas mais críticas desta determinação foram automatizadas, a ocorrência de erros de operação são minimizados. A sensibilidade da bureta gravimétrica permite que a determinação seja feita com uma redução de 10 vezes na escala, o que leva a um consumo 10 vezes menor de reagentes. Consumos típicos se situam na ordem de 1,30 g de solução de permanganato, 3,0 g de solução de tiosulfato, 3,5 g de solução de iodeto e potássio e 100 ml de solução de ácido sulfúrico 0,2 M. Além do aspecto econômico

favorável, o descarte de menor quantidade de resíduos do laboratório de controle de processos vai de encontro a exigências atuais de controle de poluição. O sistema desenvolvido constitui uma unidade completa para determinação do número κ permitindo, sem modificações, a padronização das soluções necessárias a sua determinação.

Tabela VI.1. Resultados comparativos de determinações de número κ pelo método titulométrico gravimétrico automático e segundo as normas ISO 302-1981.

Amostra	κ , método proposto	κ , ISO 302-1981
01	2,31	2,18
02	11,86	11,81
03	2,02	2,12
04	18,25	18,25
05*	17,80 ($\pm 0,12$)	17,93
06*	2,10 ($\pm 0,05$)	2,33

* Resultados fornecidos com a estimativa do desvio padrão de seis determinações feitas através do método automático proposto de amostras fornecidas pela RIPASA.

Da forma como foi projetado, o instrumento permite que o microcomputador, que efetua o seu controle, esteja disponível para uso no laboratório em outras aplicações que não a determinação do número κ . Ou seja, o computador não tem acesso restrito mas, uma vez inativo com relação ao controle do titulador automático, seu uso em outras tarefas do laboratório é facultada ao usuário.

O projeto do titulador gravimétrico permite minimizar a relação custo/ benefício da determinação automática do número κ . Observe-se que um mesmo sensor (balança digital) monitora a adição das três soluções necessárias à determinação. As dificuldades de adaptação de tituladores volumétricos automáticos existentes atualmente se tornam evidentes, com relação a este aspecto, uma vez que três unidades automáticas seriam

necessárias para a execução do mesmo procedimento. Além disto, procurou-se utilizar, sempre que possível, na construção do titulador gravimétrico, dispositivos eletro-eletrônicos disponíveis no mercado nacional. A unidade de adição gravimétrica de soluções não apresenta partes mecânicas móveis sujeitas ao desgaste, como os êmbolos das unidades volumétricas. Este fato faz com que a operação da bureta gravimétrica seja praticamente livre de manutenção ao mesmo tempo que mantém a exatidão das medidas por longos períodos de tempo. A unidade utilizada neste trabalho tem sido operada ininterruptamente por dois anos.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

A unidade gravimétrica controlada por microcomputador descrita neste trabalho tem como principal característica sua versatilidade, baixo custo, e seu uso em tarefas rotineiras de um laboratório químico, além do que, possui como partes principais da sua constituição, um microcomputador e uma balança digital que não se dedicam exclusivamente à sua operação, e são de grande utilidade num laboratório.

Este instrumento apresenta algumas vantagens se comparado aqueles relacionados ao manuseio gravimétrico de soluções descritos até agora. A unidade é isolada de corrente de ar, permitindo o uso de balanças mais sensíveis. A mesma balança pode ser usada com mais de um frasco, melhorando a razão custo benefício de construção da unidade. O peso total do acessório (suporte + 3 frascos vazios) é em torno de 45g. Portanto, é possível usar balanças sensíveis na construção da bureta. A realimentação da bureta é feita automaticamente por controle do programa. O frasco não precisa ser removido da unidade. Portanto, não há necessidade, por exemplo, de mudanças da conexão do tubo que liga o frasco interno à válvula. Desta forma o tubo se encontra sempre destensionado, como se faz necessário para se obter uma boa exatidão na transferência de massa.

Por ser um instrumento gravimétrico, o seu uso em análises químicas é, portanto, independente da temperatura no que diz respeito ao seu efeito sobre as concentrações das soluções.

A unidade gravimétrica pode também ser usada para implementar um procedimento totalmente gravimétrico para uma dada metodologia analítica. A massa da amostra (líquida ou sólida) pode ser encontrada usando a mesma balança da unidade, ganhando acesso ao prato da balança, através da porta no topo da caixa. Neste caso é importante prevenir que a carga total da balança esteja abaixo do limite máximo em relação a sensibilidade selecionada.

Embora três frascos tenham sido usados no protótipo atual, é possível adicionar mais frascos na unidade. Usando a sensibilidade de 0.01g, a massa total do suporte, mais frasco pode ser tão grande quanto 1.000g.

A atmosfera na caixa pode se tornar inerte (livre de oxigênio, por exemplo), mantendo uma pequena pressão positiva de nitrogênio. A atmosfera inerte deve ser empregada, se o usuário deseja, por exemplo, fazer uso da unidade em procedimentos de adição padrão em determinações polarográficas.

Se comparada com unidades de adição volumétricas existentes, esta unidade não apresenta partes móveis, e menos cuidados precisam ser empreendidos na manutenção do instrumento no local de trabalho.

Uma desvantagem que pode ser apontada em relação a este instrumento, é o fato de apresentar um único sensor para todos os frascos, impedindo, desta maneira, a manipulação simultânea de duas ou mais soluções.

Nas aplicações práticas, a unidade gravimétrica revelou sua versatilidade, vista no capítulo V deste trabalho, onde foi apresentada uma aplicação em procedimento quase contínuo seguido por leitura da massa e do potencial, e no capítulo VI onde foi aplicado em titulações mais complexas, com adição de mais de um reagente, em um procedimento que inclusive requer uma titulação de retorno.

Além de ser útil para preparar soluções, com um programa apropriado, o instrumento pode, ser aplicado em procedimentos de adição padrão múltipla e outras análises que se façam uso de uma bureta volumétrica.

Há muito tempo que a técnica volumétrica encontra aplicação em laboratórios. No entanto com o surgimento das balanças eletrônicas digitais e sua capacidade de comunicação com o computador, resurge a oportunidade de se fazer uso da técnica gravimétrica e de usufruir de suas vantagens. Com o avanço da automação no laboratório químico, cria-se a possibilidade de trazer de volta o manuseio gravimétrico de soluções no laboratório, de forma competitiva em relação aos instrumentos volumétricos.

Parece claro que a aceitação de tal substituição passaria em primeiro lugar por tornar disponível comercialmente a unidade gravimétrica o que popularizaria seu uso. Menos crítico, mas ainda importante, seria a mudança de hábito em relação aos procedimentos e metodologias como por exemplo no uso das unidades de concentração. Com relação a estes aspectos acredita-se em uma mudança gradual, como a proposta neste trabalho, no qual, por exemplo, a determinação do número kappa emprega soluções cujas concentrações passaram a ser expressas em mol.Kg⁻¹, mas cujos cálculos apresentam os resultados finais nas unidades rotineiras da indústria de papel e celulose.

Finalmente, acredita-se, que a contribuição mais significativa deste trabalho se atem ao fato de que o instrumento desenvolvido permite ressurgir a técnica gravimétrica de forma competitiva com a volumétrica. Demonstrou-se, desta forma, a potencialidade de utilização de novas tecnologias e da sua associação com a informática a qual, permitiu esta reavaliação de uma técnica que praticamente tinha sido abandonada e negligenciada nos trabalhos rotineiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Johansson, A. "The development of the titration methods"; *Anal. Chim. Acta.*, 206 (1988)97-109.
2. Gratz, M.; "Diffusional Microtitration: A technique for analyzing ultramicrosamples"; *Anal. Chem.*, 60(1988)484-488.
3. Phillips, J. P., Automatic Titrator, Academic Press Inc., London,(1959), p. 56.
4. Slanina, J., Bakker. F., Lautenbag, C., Lingerak, W. A. and Sier, T., "Computer - Controlled Potenciometric Determinations, Illustrated by the Determination of Uranium, Fluoride and Chloride"; *Mikrochimica Acta*, I, (1978), 519-529.
5. Olansky, A. S., Parker, Jr. L. R., Morgan, S. L. and Deming, N. L. S., "Automated Development of Analytical Chemical Methods"; *Anal. Chim. Acta.*, 95,(1977),107-133
6. Franchini,G., Preti, C., Tassi, L. and Tosi, G.; "Effects of Temperature and Solvent composition on Conductometric titrations in nonaqueous Mixed Solvents"; *Anal. Chem.*, 60(21),(1988), 2358-2364.
7. Reis, B. F., Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M., and Rohwedder, J. J. R.; "A Device for stepwise addition of titration in automated potentiometric titrations"; *Anal. Chim. Acta.*, 143, 379, (1989)
8. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F. J.; "Fundamentals of Analytical Chemistry; Saunders College Publishing, New York, 6th Ed., (1992), p.113-114.
9. Tamberg, T., Fresenius, Z., "An Automatic gravimetric titrator and its use for the potentiometric determination of uranium by the Davies and Gray method", *Anal. Chem.*, 291, (1978), 124
10. Bartels, H., Walser, P.; "A New Approach to Titrimetry"; *Anal. Chem.*, 315, (1983), 109-112.
11. Silva, M.C.R.; "Desenvolvimento de um Sistema Automático de Titulação Controlada por um Microcomputador Pessoal"; *Química Nova*, 13(3), (1990), 163-166.

12. Hillebrand, W. F.; Lundell, G. E. F.; Bright, H. A.; Hoffman, J. I.; Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Sons INC., New York, 2th. ed., (1953). p. 160
13. Klingenberg, J.J. and Reed, K.P., Introduction of Quantitative Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1965), p.143.
14. Guenther, W. B., Quantitative Chemistry: Measurements and Equilibrium, Addison-Wesley publishing Company, (1968), p.38.
15. Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J., Bruckenstein, S., Quantitative Chemical Analysis, 4th Ed., The Macmillan Company, New York, (1971), p. 558.
16. Ohlweiler, O. A.; Química Analítica Quantitativa, Vol. 2, 3ª Ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, (1981).
17. Strong, F.C., Uma Introdução aos métodos de Análise Qualitativa, 2ªEd., Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", Campinas, S.P., Brasil, (1985), p. 24.
18. Woodward, C. and Redman, H.N., High-precision titrimetry, The society for Analytical Chemistry, London, (1973), p.9.
19. Kolthoff, I. M. and Elving, P.J., Treatise on Analytical Chemistry, Part I, vol. 11, John Wiley & Sons Inc., New York, (1975), p. 6631
20. Gaddis, S. W.; "Titration without burets", *J. Chem. Educ.*; **40**, (1963), 324.
21. Luft, L.; "Automated gravimetric titrations", *Talanta*, **27**, (1980), 221.
22. Kratochvil, B., and Nolan, J. E.; "Computer controlled weight titrator based on a force-compensation balance", *Anal. Chem.*, **56**, (1984), 586
23. Chipperfield, J. R. and Webster, D. E.; "A simple automatic titrator based on a digital balance", *Anal. Chim. Acta*; **197**, (1987), 373.
24. Mak, W. C. and Tse, R. S.; "Microcomputer automation of volumetric titration", *J. Chem. Educ.*; **68**, (1991), A95.

25. Yterman, J., De Backer, A., Vos, A., Mullens, J. and Franco, L. C. V.; "Automated iodimetric determination of Cu^+ , Cu^{2+} and Cu^{3+} in the superconductor YBCO using a modified Gran plot technique", *Anal. Chim. Acta*, **273**, (1993), 511-519.
26. Malcome-Lawes, D. J.; "Instrumentation based on micro-computer. Part I. A versatile user port for IBM-PCs", *Laboratory Microcomputer*, **6**, (1987), 16.
27. Souza, P. S. and Pasquini, C.; "Simple graphical data tablet for spectral input", *Laboratory Microcomputer*, **9**, (1990), 7.
28. Harowitz, P. and Hill, W.; *The Art of Eletronics*, 8th ed.; Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
29. Davis, J. C.; *Statistics and data analysis in geology*, John Wiley & Sons, New York, (1973), p. 207.
30. Christian, G. D.; *Analytical Chemistry*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, (1986),
31. Hartkopof, A. V., Hahn, R. B. and Schenk, G. H.; *Quantitative analytical chemistry*, Allyn and Pacon, (1978), p. 384
32. Skoog, D. A. and Leary, J. J.; *Principles of instrumental Analysis*, 4th ed.; Saunders College Publishing, New York, (1992), p. 509.
33. Fujieda, S. and Nishi, N. ; "Microcomputer - aided control of a totrotor applied to precipitation on titrations", *Analyst*, **112**, (1987), 1185-1187.
34. Xiong, X., Zhu yu-Zhen and Zhou, X.; "Microcomputer - based intelligent system for potentiometric analysis", *Anal. Chem. Acta.*, **258**, (1992), 33-45.
35. Abramovic, B. F., Gaal, F. F.; "Titrimetric determination of fluoride in some pharmaceutical products used for fluoridation", *Talanta*, **39**(5), (1992), 511-515.
36. Langnauer, M., Krahenbuhl, U.; "Determination of fluorine and iodine in biological materials", *Anal. Chem. Acta*; **274**, 1993, 253-256.

37. Kiryushov, V. N., Kletenik, Y. B.; "Determination of fluoride in solutions and electrolytes for etching aluminium products [by potentiometry] using fluoride-selective electrode", *Zavod. Lab.*; **57(7)**, (1991), 14-16.
38. Blokh, M. S., Tashuta, G. N., Khalyapina, O. B.; "Ionometric determination of halogens in products from alumina production.", *Zh. Prikl. Khim.*, **65(10)**, (1992), 2240-2244.
39. Ciba, L.; "Ion-selective electrode determination of fluoride ions in products obtained from industrial wastes.", *Chem. Anal.*, **38(1)**, (1993), 129-131.
40. Dabeka, R. W., Conacher, H. B. S., Salminen, J., Nixon, G. R., Riedel, G., Crocker, R., Dube, G.; "Survey of Bottled Drinking Water Sold in Canada. I. Lead, Cadmium, Arsenic, Aluminium and Fluoride.", *J. Adac. Int.*, **75(6)**, (1992), 949-953.
41. Hino, T., Nakanishi, S., Nagashima, K., "Direct determination of fluoride ion in mineral spring water with an ion-selective electrode using standard additions method and computer calculation", *Bunseki Kagaku*, **41(10)**, (1992), T125-T129.
42. Liu, R. M., Liu, D. J., "Potentiometric detection in flow injection without use of a conventional reference electrode", Sun, A.L.; *Analyst*, **117(8)**, (1992), 1335-1337.
43. Mateos Rodriguez, A., Gonzallo, C. J., Pavon, C. J. M.; "Fluoride content of human milk teeth from zones with fluorinated and unfluorinated potable waters.", *Quim. Anal.*, **10(2)**, (1991), 115-118
44. D'Almeida, M. L. O., *Celulose e Papel-Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, Vol.I, IMESP, SP-Brasil, (1981).
45. International Organization for Standardization. *Pulps-Determination of Kappa Number*. Ref. nº ISO 302-198 (E), 1981.
46. Cunha, I. B. S. and Pasquini, C.; "Automatic gravimetric management of solutions. I. High performance microcomputer controlled gravimetric burette.", *Analyst*, **117**, (1992), 905-911.
47. Stock, J. T.; *Amperometric Titrations*, John Wiley & Sons, New York, (1965), p.45.

48. TAPPI. T 236 Cm -85. Kappa number of pulp, 1981.

- APÊNDICE A -**- Sub - Programas principais de controle e aquisição de dados do sistema gravimétrico automático.**

Os valores das constantes associadas com o controle da interface e endereços dos dispositivos devem ser declarados no módulo principal do programa.

Os sub-programas assumem que a placa de expansão tenha sido inicializada e que a interface assíncrona está em condição de ser operada. Nas referências [23] e [24], encontram-se detalhes da interface e operação da placa de expansão.

```
CONST contr% = 1003, pa% = 1000, pb% = 1001, pc% = 1002
```

```
CONST ohstr% = 3, olstr% = 2, ihstr% = 5, ilstr% = 4
```

```
CONST iack% = 32, oack% = 128, hill% = 255
```

```
CONST adc% = 254, dac%=253, vadd% = 251, senadd% = 247
```

```
CONST iof% = 1      ' enables/desable I/O, 1=enabled,
                   ' 0=disabled
```

```
CONST tmax = 400   ' tempo necessário em segundos para
                   ' esvaziar o frasco bureta
```

```
COMMON SHARED dout%,ma, stb
```

```
'inicialização da placa de expansão (ver referência 23)
```

```
OUT contr%,193: OUT pa%,hill%: OUT pb%,ohstr%
```

```
' Os subprogramas seguintes são necessários para
' o controle da bureta gravimétrica e para realizar
' os procedimentos analíticos.
```

```
SUB fillburette(n%,ma)      ' enche a bureta n% (1<n%<3)
```

```
    empty% = 2 ^ (n%-1)
    nr% = n% + 3
```

```
    CALL readinter(247,di%)    'checa o nível do sensor
    IF (di% AND empty%) = 0 THEN GOSUB fill : EXIT SUB
'flask is empty
```

```

        CALL valveon(n%)           'frasco está sendo esvaziado
                                   ' frasco não esta vazio
    WHILE (di% AND empty%) > 0    ' esperando o frasco esvaziar
        CALL readinter(247,di%)
    WEND
    CALL valveoff(n%)
    GOSUB fill
    EXIT SUB

fill:
    CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
        mi=mass
        CALL valveon(nr%)
    WHILE ABS(mass-mi) < ma
        CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
    WEND
    CALL valveoff(nr%)
    RETURN

END SUB

SUB addtime(n%,t,madd) ' liber solução da bureta n%
                     ' durante o intervalo de tempo
                     ' t(s). Retorna madd,verdadeira
                     ' massa adicionada.

    told = t
    IF t > tmax THEN EXIT SUB
    CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
    mi = mass: maddi = 0
    empty% = 2 ^ (n%-1): ti=TIMER
    CALL valveon(n%)
    WHILE (TIMER - ti) < t
        CALL readinter(247,di%)
        IF di% AND empty% = 0 THEN
            CALL valveoff(n%)
            CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
            maddi = ABS(mass - mi)
            dt = TIMER - ti: t = t - dt
            CALL fillburette(n%,ma%)
            CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
            mi = mass
            ti = TIMER
            CALL valveon(n%)
        END IF
    WEND
    CALL valveoff(n%)
    CALL readbalance(flaginst%,mass, stb)
    madd = maddi + ABS(mass - mi)
    t = told
END SUB

```

```
SUB addmass(n%.m.madd)      ' adiciona solução da bureta n%
                             ' até a massa m ser
                             ' aproximadamente dicionada.
                             ' Retorna madd, a verdadeira massa
                             ' adicionada.
```

```
      mold = m
      IF m > ma% THEN EXIT SUB
      CALL readbalance(flaginst%.mass.stb)
      mi = mass: empty% = 2 ^ (n%-1): maddi = 0
      CALL valveon(n%)
      WHILE ABS(mass - mi) < m
        CALL readinter(247.di%)
        CALL readbalance(flaginst%.mass.stb)
        IF di% AND empty% = 0 THEN
          CALL valveoff(n%)
          CALL readbalance(flaginst%.mass.stb)
          maddi = ABS(mass-mi): m = m - maddi
          CALL fillburette(n%.me%)
          CALL readbalance(flaginst%.mass.stb)
          mi = mass
          CALL valveon(n%)
        END IF
      WEND
      CALL valveoff(n%)
      CALL readbalance(flaginst%.mass.stb)
      madd = maddi + ABS(mass - mi)
      m = mold
END SUB
```

```
SUB addexactmass (mpg. fm. ta. np%. madp) 'adiciona uma
                                           massa exata
                                           de solução
                                           da bureta n%.
```

```
      mpgi = mpg * fm
      CALL addmass (np%. mpgi. madp)
      CALL readbalance (flaginst%. mass. stb)
      mi= mass
      WHILE madp < mg
        CALL addtime (np%. ta. madd)
        CALL readbalance (flaginst%. mass. stb)
        madicional = ABS (mass - mi)
        madp = madp + madicional
      WEND
END SUB
```

```
SUB readbalance(flaginst%.mass.stb) ' Lê a balança
                                       ' através da RS232
                                       ' em COM2

      IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
```

```
OPEN "COM2: 9600.N.7.2.RS.DS0" FOR INPUT AS #1
```

```

        n=0: mass1=0: mass2= 2*stb

DO UNTIL n > 10 OR ABS(mass2 - mass1) =< stb
    GOSUB readmass
    mass1 = mass
    GOSUB readmass
    mass2 = mass
    n=n+1
LOOP

    IF n > 10 then flaginst% = 1 ELSE IF n =< 10 THEN
flaginst% = 0
    dout% = dout% and 191
    CALL outda(251,dout%)
    CLOSE #1

EXIT SUB

readmass:
    INPUT #1, mass$
    mass = VAL(mass$)
RETURN

END SUB

SUB valveon(nv%)
    ' liga a válvula nv%
    IF nv%>6 OR nv%<1 THEN EXIT SUB
    dout% = dout% OR (2 ^ (nv%-1))
    CALL outda(251,dout%)
END SUB

SUB valveoff(nv%)
    ' turns the valve nv% off
    IF nv% > 6 OR nv% < 1 THEN EXIT SUB
    dout% = dout% AND (255-(2^(nv%-1)))
    CALL outda(251,dout%)
END SUB

SUB outda(ad%,bytetosend%)
    ' usado para saída de
    ' dados para interface
    IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
    OUT pb%,ohstr%
    OUT pa%,ad%
    OUT pb%,olstr%
    WHILE (INP(pc%) AND oack% = 0) : WEND
    OUT pb%,ohstr%
    OUT pa%.bytetosend%
    OUT pb%,olstr%
    WHILE (INP(pc%) AND oack% = 0) : WEND
    OUT pb%,ohstr%
    OUT pa%,hil%

```

END SUB

```
SUB readdac (da%, di%)      'leitura do "da" dinâmico
  di%=0
  CALL outdac(dac%, da%)
  WHILE di% < 10 or di% > 245
    CALL readinter (adc%, di%)
    IF di% < 10 then
      da% = da% - 1
      IF da% < 0 THEN da% = 0
      CALL outdac (dac%, da%)
    END IF
    IF di% > 245 THEN
      da% = da% + 1
      IF da% > 255 THEN da% = 255
      CALL outdac ( dac%, da%)
    END IF
  WEND
END SUB
```

```
      SUB readinter(ad%.di%)      'para entrada de dados da
                                  'interface. Este sub-programa
                                  'pode acessar o sensor e o
                                  'valor do conversor ADC.

  IF iof% = 0 THEN EXIT SUB
  OUT pb%.ohstr%
  OUT pa%.ad%
  OUT pb%.olstr%
  WHILE (INP(pc%) AND oack%) = 0: WEND
  OUT pb%.ohstr%
  OUT pb%.ihstr%
  OUT pb%.ilstr%
  WHILE (INP(pc%) AND iack%) = 0: WEND
  di% = INP(pa%)
END SUB
```