UNICAMP - IQ
06 OUT 2005
BIBLIOTECA

UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

Programa de Pós-Graduação em Química

1150064676
IQ
T/UNICAMP Aq56t

Tese de Doutorado

Titulação em Fluxo Monossegmentado

Emerson Vidal de Aquino

Orientador: **Prof. Dr. Celio Pasquini**

Campinas/2005

UNIDADE IQ
N.º CHAMADA: UNICAMP
Aq56t
V. Ex.
TOMBO BC/ 64676
PROC. 16-86-05
D [X]
PREÇO 11,00
DATA 7/7/05
N.º CPD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Aq56t

Aquino, Emerson Vidal de.
Titulação em fluxo monossegmentado. / Emerson Vidal de Aquino. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Célio Pasquini.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. MSFA. 2. Análise em fluxo. 3. Automação. I. Pasquini, Célio. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico esta tese à minha esposa e amiga Simone, grande responsável pela conclusão deste trabalho. Aos meus pais, a quem devo tudo e aos meus irmãos, grandes companheiros. E agradeço a DEUS por tê-los comigo.

Dedico ainda ao Sr. Edmar (*in memoriam*), meu sogro, que nos ensinou como os obstáculos da vida são pequenos quando se tem vontade.

Agradecimentos:

- Ao Prof. Celio Pasquini, amigo e orientador, pela paciência, pela vontade de ensinar e, sobretudo, pelo exemplo como pesquisador e pessoa.
- Ao Prof. Jarbas, tanto pelos incontáveis ensinamentos químicos e eletrônicos, quanto por sua presença constante como amigo e companheiro.
- Ao Prof. Ivo, pela sua dedicação aos alunos e ao laboratório e por sua amizade incondicional.
- Ao grande amigo Ismael, responsável pelo ânimo e boas risadas quando tudo mais desanimava.
- Aos amigos do GIA, Fernando, Xaolim, Fernandão, Bitão, Alexandre, Claudete, Karime, Eliane, Celeste, Feijão, Elber, Ney, Márcia, Heron, Fabiano, Flávia, Kássio, Maíra, Camila, Anderson, Mário, Fernada, Silvia, e do LQA, Claudia, Márcia, Cris, Fernanda, Carlos Fideles, Carlos Furtado, Mineiro, Aluísio, Lorena
- Ao pessoal das oficinas e da vidraria, que tanto contribuíram para esta Tese, em especial ao Mário da mecânica fina, pela construção das células e injetores.
- À Fapesp pela bolsa, pelo financiamento deste trabalho e pela competência com que tratou todos os passos deste projeto.
- Ao Instituto de Química da Unicamp pela infraestrutura.
- À Unicamp, por toda a minha formação acadêmica.
- À todos aqueles que de certa forma contribuíram ou apoiaram este trabalho.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica:

2000 – 2004: **Doutorado em Ciências.**
Universidade Estadual de Campinas
Título: Titulação em Sistema de Análise em Fluxo Monossegmentado

1998 – 2000: **Mestrado em Química**
Universidade Estadual de Campinas
Título: Extração Líquido-Líquido em Sistema de Fluxo Monossegmentado: Investigação sobre o Efeito da Composição da Fase Orgânica e do Ligante Extrator.

1998 – 2000: **Licenciatura em Química**
Universidade Estadual de Campinas

1994 – 1997: **Bacharelado em Química**
Universidade Estadual de Campinas

Publicações em Periódicos

1. Diniz, M. C. T.; Fatibelo, O. F., Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R., *Determination of phosphate in natural water employing a monosegemented flow system with simultaneous multiple injection,* Talanta, **62** (2004) 469 – 475

2. Aquino, E. V.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; Raimundo Jr., I. M.; Montenegro, M. C. B. S. e Araújo, A. N., Gran method for end point antecipation in monosegmented flow titration, *J. Braz.* Chem. Soc. **15(1)** (2004) 111-114

3. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R.; Fachini, I. e Pasquini, C.; *Effect of ethanol in the organic phase on liquid-liquid extraction in monosegmented flow analysis. Determination of zinc in drugs,* Talanta, **56(4)** (2002) 643 – 653.

4. Rohwedder, J. J. R.; Aquino, E. V.; Scafi, S. H. F e Pasquini, C.; *Increasing titration speed by using an end point antecipator devic,* Química Analítica, **20** (2001) 55-58

5. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R. e Pasquini, C., *Monosegmented flowtTitratior,* Anal. Chim. Acta., **438** (2001) 67-74

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais

1. Aquino, E. V.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; Raimundo Jr., *Titulação coulométrica em sistema de fluxo com detecção biamperométrica*, 12º Encontro Nacional de Química Analítica, 2003, São Luis – MA.

2. Aquino, E. V.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R.; Raimundo Jr., I. M.; Montenegro, M. C. B. S. e Araújo, A. N., *Titulação potenciométrica em fluxo monossegmentado Utilizando Eletrodo de ìon Seletivo Tubular*, 11º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2001, Campinas - SP.

3. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R.; Fachini, I. e Pasquini, C., *Extração líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado: Estudo da adição de etanol na fase orgânica,* 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 1999, Poços de Caldas - MG.

4. Aquino, E. V.; Pasquini, C., *Sistema bissegmentado de extraçâo em fluxo,* 10º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 1999, Santa Maria – RS.

5. Rohwedder, J. J. R.; Aquino, E. V.; Scafi, S. H. F e Pasquini, C., *Desenvolvimento de um dispositivo antecipador de ponto final em titulometria,* 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2001, Poços de Caldas - MG.

Trabalhos Apresentados em Congressos Internacionais

1. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R. e Pasquini, C., *Monosegemented Flow Titratior,* VIII Flow Analysis, 2000, Warsaw – Poland

2. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R. e Pasquini, C., *Standard addition in monosemented flow system,* IX Flow Analysis, 2002, Sidnei

Pedido de Patente

1. *Titulador Em Sistema De Fluxo Monossegmentado,* Protocolo número:

   Inventores: Emerson Vidal de Aquino, Celio Pasquini, Jarbas José Rodrigues Rhowedder.

Resumo

Este trabalho teve como objetivos a construção de um titulador automático que utiliza o Sistema de Análise em Fluxo Monossegmentado e a sua adaptação para operar com técnicas titulométricas tradicionais, visando assim melhorar o desempenho em relação à reprodutibilidade, repetibilidade, velocidade de análise e consumo de amostras e reagentes. Nesse tipo de sistema, a amostra é inserida em forma de um monossegmento impulsionado até o detector através de um líquido carregador apropriado ou através de um gás. Esse monossegmento pode ser considerado como um volume isolado, fixo e reprodutível da amostra a ser titulada.

A adição de reagentes foi realizada de forma volumétrica ou por geração coulométrica.

Algoritmos matemáticos foram desenvolvidos e empregados para a localização do ponto final da titulação. O rastreamento através de um algoritmo de busca binária permite que o ponto final seja alcançado sem a necessidade de uma curva completa de titulação. A amostra não é descartada e retorna para que outra adição de titulante, de volume determinado pelo algoritmo, seja feita. Outro algoritmo avaliado é baseado no método de Gran, que permite, a partir de poucos incrementos de titulante, encontrar o ponto final.

Foram avaliadas as detecções espectrofotométrica, biamperométrica e potenciométrica, sendo que, para cada uma delas, a célula de detecção foi adequadamente projetada e confeccionada.

Para avaliar o desempenho deste sistema, realizou-se titulações ácido-base, de óxido-redução e complexométricas e de precipitação, empregando indicadores ou monitorando diretamente uma propriedade da solução titulada, realizando as otimizações das condições de análise para cada caso.

Abstract

This work aimed the devolopment of an automatic titrator based on a Monosegmented Flow system, able to perform titrimetric techniques, providing better performance regarding to reproducibility, repeatability, analytical throughput and consumption of reagents and sample. In this system, the sample is inserted as a monosegment, which is propelled towards the detector by means of either a suitable liquid carrier or gas. This monosegment is considered as an isolated aliquot, with fixed and reproducible volume of sample to be titrated.

The reagent addition was performed volumetrically or by coulometric generation.

Mathematical algorithms were developed for the end point location. Initial scanning by means of a binary search algorithm allows determining the end point without performing a complete titration. If necessary, after reaching the end point, the titration can be continued by adding titrant aliquots, whose volume is determined by the algorithm. An algorithm based on the Gran method was also evaluated, permitting to locate the titration end point after the addition of a few titrant aliquots.

Spectrophotometric, biamperometric and potentiometric detection systems were evaluated, with the use of home-made detection cells.

The performance of the system was assessed by performing neutralization, redoxi, complexometric and precipitation titrations, with the use of appropriate indicators or by directly monitoring a property of the titrand solution, after optimising the parameters of analysis in each case.

Índice

Índice de Figuras xxiii
Índice de Tabelas xxxi
Introdução Geral 1
Objetivos 8
Bibliografia 9
Capítulo I – Sistema de Fluxo 11
I.1. – Sistema Básico 13
I.2. – Injetor de Amostra 15
I.3. – Injetor Volumétrico de Titulante 16
I.4. – Gerador Coulométrico de Titulante 17
I.5. – Celulas de Detecção 19
I.5.1. – Detecção Fotométrica 19
I.5.2. – Detecção Potenciométrica 20
I.5.3. – Detecção Biamperométrica e Potenciométrica com Geração Coulométrica 21
I.5.4. – Detecção Biamperométrica e Potenciométrica com Adição Volumétrica 23
I.6. – Bibliografia 24
Capítulo II – Algoritmos 25
II.1. – Linearização de Gran 27
II.2. – Aproximações Sucessivas 31
II.3. – Curva Completa 33
II.4. – Bibliografia 35
Capítulo III – Estudo da Estabilidade e Homogeneização do Segmento 37
III.1. – Estudos de Estabilidade 39
III.2. – Estudos de Homogeneização 41
III.3. – Conclusões Parciais 49
Capítulo IV – Titulação Volumétrica 51
IV.1. – Introdução 53
IV.1.1. – Detecção Fotométrica 53

IV.1.2. – Detecção Potenciométrica utilizando Eletrodo Tubular de Membrana Cristalina 54
IV.1.3. Titulação de Karl Fischer 57
IV.2. – Parte Experimental 59
IV.2.1. - Reagentes e Soluções 59
IV.2.2. – Sistema de fluxo 61
IV.3. – Resultados e Discussão 63
IV.3.1. - Titulação Com Detecção Fotométrica 63
IV.3.1.1. - Titulação Ácido-base 63
IV.3.1.2. - Titulação Permanganométrica de Fe(II) e H_2O_2 64
IV.3.2. - Titulação Potenciométrica 66
IV.3.2.1. - Estudo do número e do volume de incrementos utilizados para a linearização de Gran 70
IV.3.2.2. - Efeito do volume e do número de incrementos adicionados para a determinação do ponto final pela segunda derivada 71
IV.3.2.3. - Determinação de cloreto em amostras comerciais de solução parenteral e em repositores eletrolíticos 72
IV.3.3. Titulação Volumétrica de Karl Fisher 74
IV.3.3.1. Titulante 74
IV.3.3.2. Volume dos incrementos 75
IV.3.3.3 Ciclos de homogeneização 76
IV.3.3.4.Volume de amostra 79
IV.3.3.5. Faixa de concentração titulável de H_2O 79
IV.3.3.6. Procedimento Titulométrico 80
IV.3.3.7. Amostras comerciais 81
IV.4. Conclusões Parciais 82
IV.5. Bibliografia 84
Capítulo V – Titulações Coulométricas 87
V.1. Introdução 89
V.1.1. Geração Coulométrica 89
V.1.2. Detecção Biamperométrica 91
V.1.3. Detecção Potenciométrica com Eletrodos Metálicos 95
V.2. Parte Experimental 97
V.3. Resultados e Discussão 99

V.3.1. Titulação com Detecção Biamperométrica..... 99
V.3.1.1. Concentração de Iodeto..... 99
V.3.1.2. Atmosfera com e sem Nitrogênio..... 102
V.3.1.3. Homogeneização..... 104
V.3.1.4. Variação da corrente..... 108
V.3.1.5. Variação do volume de amostra..... 109
V.3.1.6. Número de incrementos..... 113
V.3.1.7. Faixa de concentração de ácido ascórbico titulável..... 115
V.3.1.8. Titulação de ácido ascórbico em amostras comerciais de complemento vitamínico..... 115
V.3.2. Detecção Potenciométrica..... 116
V.3.2.1. Concentração de Ce(III)..... 116
V.3.2.2. Corrente máxima alcançada..... 117
V.3.2.3. Influência do intervalo de Geração de Ce (IV) na precisão das titulações..... 117
V.3.2.4. Atmosfera com e sem Nitrogênio..... 118
V.3.2.5. Ciclos de homogeneização..... 120
V.3.2.6. Faixa de concentração titulável de Ferro (II)..... 123
V.3.2.7. Volume de amostra..... 125
V.3.2.8. Amostras de medicamentos..... 126
V.4. Conclusão..... 127
V.5. Bibliografia..... 128
Conclusão Final e Perspectivas..... 131

Índice de Figuras

Figura 1.- Diagrama esquemático de um sistema de titulação em fluxo..... 2

Figura 2.- Diagrama esquemático de um sistema de titulação em fluxo (FIA) de linha única..... 3

Figura 3.- Diagrama esquemático de um sistema típico de titulação em fluxo, sistema SIA..... 4

Figura 4.-Diagrama do sistema de titulação em fluxo monossegmentado (a) e do monossegmento da amostra(b)..... 7

Figura I.1.-Diagrama esquemático do sistema de fluxo construído..... 14

Figura I.2.-Fotografia do sistema de fluxo construído..... 15

Figura I.3.I.-Diagrama esquemático do injetor proporcional..... 16

Figura I.4.-Representação esquemática do sistema de injeção volumétrico de titulante. 17

Figura I.5.-Circuito amperostático..... 18

Figura I.6.-Diagrama esquemático da célula de detecção fotométrica em fluxo..... 19

Figura I.7.-Detalhes da célula potenciométrica..... 20

Figura I.8.-Representação esquemática da célula de fluxo, para geração coulométrica e detecção biamperométrica..... 22

Figura I.9.-Fotografia da célula de fluxo para geração coulométrica e detecção biamperométrica..... 22

Figura I.10.-Representação esquemática da célula de fluxo, adição volumétrica e detecção biamperométrica..... 23

Figura II.1.-Perfil de uma curva típica de titulação após a aplicação da linearização de Gran..... 28

Figura II.2.-Fluxograma do algoritmo utilizado para a determinação do ponto final em titulações potenciométricas..... 30

Figura II.3.-Diagrama esquemático, indicando a seqüência de operações realizadas pelo algoritmo das aproximações sucessivas..... 32

Figura III.1.-Variação da vazão de ruptura em relação ao aumento da viscosidade..... 40

Figura III.2.-Variação da vazão de ruptura em relação a diminuição da tensão superficial..... 41

Figura III.3.- Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e vazão. O volume do corante adicionado é igual ao volume da amostra, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção..... 44

Figura III.4.- Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do corante adicionado é igual ao volume da amostra 44

Figura III.5.- Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão. O volume do corante adicionado é igual ao volume da amostra, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra. A distância se refere a soma das distâncias percorridas a cada ciclo..... 45

Figura III.6.- Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do corante adicionado é igual ao da amostra, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra..... 45

Figura III.7.- Variação da distância de homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão . O volume do corante adicionado é igual a 5 μL, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção..... 46

Figura III.8.- Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do corante adicionado 5μL, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção..... 46

Figura III.9.- Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão. O volume do corante adicionado é igual 5 μL, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra. A distância se refere a soma das distâncias percorridas a cada ciclo..... 47

Figura III.8.- Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do corante adicionado 5μL, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra..... 47

Figura IV.1.-Representação esquemática de um eletrodo tubular de íon seletivo de membrana sólida..... 56

Figura IV.2.-Diagrama esquemático do sistema de fluxo construído para titulação de Karl Fisher..... 62

Figura IV.3.-Curvas de titulação completas de Fe(II) com $KMnO_4$..... 65

Figura IV.4.-Perfil de uma curva de titulação de Cl^- (0,0010 mol L^{-1}) com $AgNO_3$ (0,0010 mol L^{-1})..... 69

Figura IV.5.-Linearização de Gran (A) e segunda derivada (B) de uma curva de titulação..... 69

Figura IV.6. Curvas de titulação de H_2O em etanol (0,6 % m/m) obtidas após sucessivos ciclos de homogeneização. 76

Figura IV.7.-Curvas de titulação de H_2O em etanol (0,5 % m/m) obtidas após sucessivos ciclos de homogeneização..... 77

Figura IV.8.- Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,76 % m/m, obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 20 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL..... 77

Figura IV.9.- Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,40 % m/m obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 10 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL..... 78

Figura IV.10.- Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,096 % m/m obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 5 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL..... 78

Figura V.1.-Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperométrica, onde o titulado apresenta como um sistema de óxido-redução reversível e o titulante não..... 92

Figura V.2.-Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperomé-trica, onde o titulante apresenta-se como um sistema de óxido-redução reversível e o titulado não..... 93

Figura V.3.-Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperomé-trica, onde o titulado e titulante apresentam-se como um sistema de óxido-redução reversível..... 93

Figura V.4.-Representação esquemática de uma curva de titulação de Fe (II) com Ce (III) coulometricamente gerado..... 94

Figura V.5.-Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, $((5,34 \pm 0,08) \times 10^{-4})$ mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente..... 105

Figura V.6.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização..... 105

Figura V.7.-Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, $((1,11 \pm 0,01) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente..... 106

Figura V.8.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização..... 106

Figura V.9.-Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, ((9,10 ± 0,07) x 10^{-3}) mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente..... 107

Figura V.10.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = ((9,10 ± 0,07) x 10^{-3}) mol L^{-1}..... 107

Figura V.11.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 200 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional = (1,02 ± 0,01) x 10^{-3})) 110

Figura V.12.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 300 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional = (1,02 ± 0,01) x 10^{-3}))..... 111

Figura V.13.-Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 400 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional = (1,02 ± 0,01) x 10^{-3}))..... 112

Figura V.14.-Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, 2,50 x 10^{-4} mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente..... 114

Figura V.15.-Curvas de titulação com detecção potenciométricas de Fe(II)..... 120

Figura V.16.- Concentração obtida Fe(II) em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = (2,803 ± 0,053) x 10^{-2} mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 10 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA..... 121

Figura V.17.- Concentração obtida de Fe(II) em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação em batelada, (5,852 ± 0,0103) x 10^{-2}) mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 5 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA..... 122

Figura V.18.- Concentração obtida de Fe(II) em função do número de ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação em batelada = (2,546 ± 0,092) x 10^{-3} mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 2 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA..... 122

Figura V.19.-Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,03 x 10^{-3} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente..... 123

Figura V.20.-Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,94 x 10^{-3} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente..... 124

Figura V.21.-Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,68 x 10^{-2} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente..... 125

Índice de Tabelas

Tabela IV.1. - Resultados obtidos com a titulação de ácido clorídrico com Hidróxido de Sódio..... 64

Tabela IV.2.- Resultados obtidos com a titulação de ácido acético com Hidróxido de Sódio..... 64

Tabela IV.3. - Resultados obtidos com a titulação Fe(II) com $KMnO_4$..... 65

Tabela IV.4. - Resultados obtidos com a titulação de peróxido em amostras comerciais de água oxigenada, com $KMnO_4$..... 66

Tabela IV.5. - Cálculo do ponto final pelo método de Gran. Titulação de 60,0 μL uma solução de NaCl com Ag NO_3 1,00 x 10^{-3} mol L^{-1}..... 71

Tabela IV.6. - Cálculo do ponto final utilizando o método de Gran seguido da segunda derivada..... 71

Tabela IV.7. - Efeito do volume da alíquota de titulante na precisão das medidas..... 72

Tabela IV.8. - Determinação de Cloreto em soluções parenterais (PS) e em soluções eletrolíticas comerciais (EB)..... 74

Tabela IV.9. - Comparação da precisão e exatidão em função dos volumes de incrementos..... 75

Tabela IV.10. - Titulação de amostras comerciais de metanol e etanol, volume de amostra 40 μ L; volume total, 270 μL, informações adicionais vide texto..... 81

Tabela V.1. - Comportamento da corrente em relação à concentração de I^-, concentração de ácido ascórbico 0,001 mol L^{-1}..... 101

Tabela V.2. - Comportamento da corrente em relação à concentração de I^-, concentração de ácido ascórbico 0,001 mol L^{-1}..... 101

Tabela V.3. - Tabela V.3. Teste de repetibilidade para a concentração de iodeto de 0,4 mol L^{-1}..... 102

Tabela V.4. - Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento..... 103

Tabela V.5. - Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento..... 103

Tabela V.6. - Teste de repetibilidade com a variação do número de incrementos de titulante..... 113

Tabela V.7. - Titulação de amostras comerciais a base de ácido ascórbico..... 115

Tabela V.8. - Comportamento da corrente em relação à concentração de Ce (III)..... 117

Tabela V.9. - Comparação da precisão e exatidão em função dos intervalos de geração 118

Tabela V.10. - Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento..... 119

Tabela V.11. - Resultados para titulações empregando-se com ar ou N_2 como carregador do monossegmento..... 119

Tabela V.12. - Titulação de amostras comerciais a base de Fe(II), volume de amostra 80 μ L..... 126

Introdução Geral

Mesmo com o desenvolvimento de inúmeros instrumentos e metodologias avançadas alternativas, a titulometria ainda se mostra como um dos métodos mais importantes de determinação analítica apresentando, em sua grande maioria, simplicidade, baixo custo e altas precisão e exatidão.

Quando realizada manualmente a titulação pode se tornar incômoda e lenta, já que o processo repetitivo cansa o analista, o que pode causar erros na determinação do ponto final.

As tentativas de automação do processo titulométrico tiveram início na segunda década do século passado, utilizando-se o processo em batelada,[1] e este tipo de abordagem pode ser encontrado também em publicações mais recentes.[2] Apesar da sua importância, esses sistemas requerem que as amostras sejam colocadas em frascos individuais, a aparelhagem em geral é mecanicamente complexa e cara e, além disso, na maioria dos casos, o processo de titulação é lento.

Estes inconvenientes da titulação em batelada foram minimizados com o desenvolvimento de técnicas de titulação em fluxo. Baedel e Laessig foram pioneiros na utilização desta técnica.[3] Estes autores descrevem um sistema de adição contínua e variável de titulante, mantendo-se constante a vazão do titulado, como mostrado na Figura 1. Os autores empregaram detecção potenciométrica, sendo o potencial medido com eletrodos após a mistura (feita com auxílio de uma pequena câmara contendo uma barra magnética). Após este trabalho, surgiram muitas outras modificações em torno deste sistema,[4-5] mantendo a mesma idéia de se obter o ponto final através do gradiente de concentração gerado pela variação da vazão do titulante ou da amostra. Fleet e Ho desenvolveram um sistema onde o gradiente de concentração foi gerado externamente em uma câmara de mistura.[6] Em um outro trabalho, a titulação, utilizando gradiente de concentração, foi realizada gerando-se o titulante coulometricamente.[7]

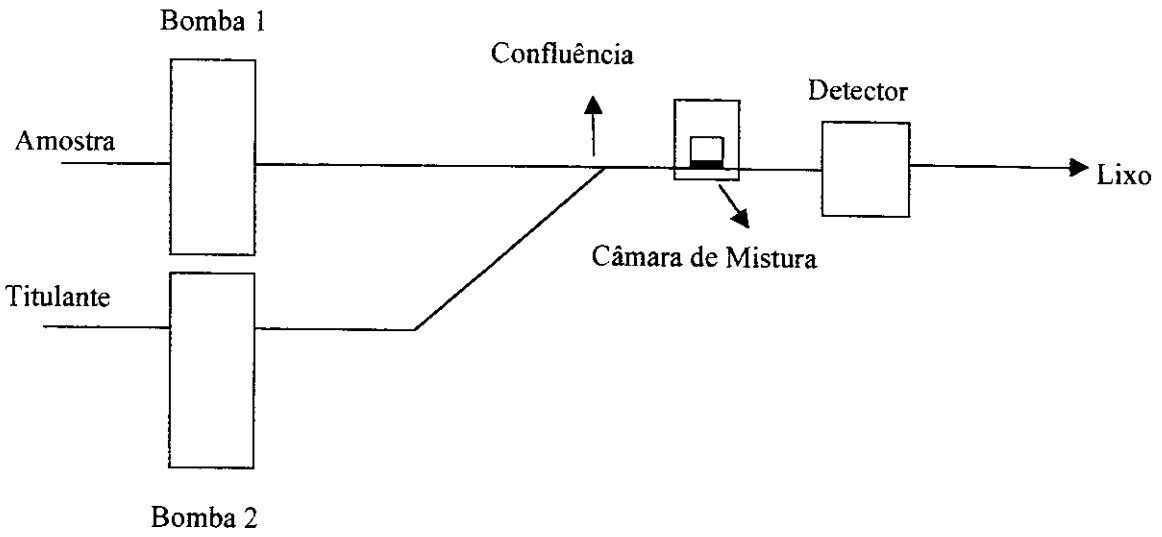


Figura 1. Diagrama esquemático de um sistema de titulação em fluxo, onde amostra e titulante são bombeados constantemente através da bobina ou câmara de mistura.

Em 1975, Ruzicka e Hansen introduziram um novo conceito de análise em fluxo, denominado "Análise por Injeção em Fluxo" (FIA).[8] A principal característica deste método é a injeção da amostra em um líquido carregador sem segmentação. Comprovou-se que as determinações poderiam ser realizadas fora do equilíbrio, e que a segmentação por bolhas de ar não é fator necessário para impedir a intercontaminação das amostras. Após introdução dos sistemas FIA, diversas alterações vêm sendo propostas em sua configuração básica no sentido de melhorar seu desempenho e solucionar problemas analíticos. Ao mesmo tempo tem se realizado o acoplamento dos sistemas a praticamente todas as técnicas de detecção, o que vem ampliando ainda mais a sua utilização.

O uso da técnica FIA em processos semelhantes à titulação convencional foi proposto em 1978 por Ruzicka e Hansen (Figura 2).[9] O processo se vale da dispersão da amostra injetada em fluído não segmentado o que proporciona duas regiões da zona da amostra dispersa, nas quais a condição estequiométrica é obtida. A distância entre os dois pontos, obtidos entre o aparecimento do sinal e o retorno a linha base, é utilizada como parâmetro analítico, já que é diretamente proporcional ao logaritmo da concentração da amostra. Em um outro trabalho,

Astrom mostrou, utilizando um eletrodo de vidro, que em uma titulação ácido-base, a altura do pico também era proporcional à concentração da amostra.[10]

Em titulações em sistema FIA também é possível trabalhar com detecção espectrofotométrica, desde que se utilize indicadores adequados. [11]

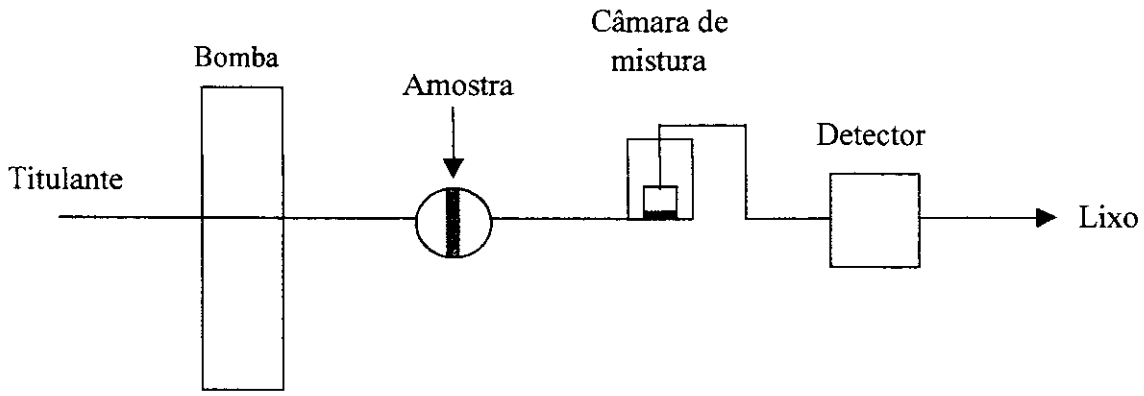


Figura 2. Diagrama esquemático de um sistema de titulação em fluxo (FIA) de linha única, onde um volume definido da amostra é injetado em fluído transportador, neste caso, o próprio titulante.[9]

Devido ao consumo elevado de reagente pelo sistema FIA, principalmente de titulante, alguns trabalhos mais recentes foram desenvolvidos no sentido da realização de titulações utilizando o sistema de injeção seqüencial (SIA).[12] Nestes sistemas a amostra e reagentes são aspirados por uma bomba peristáltica, ou de pistão. A seleção da amostra e dos reagentes é realizada através da comutação de uma válvula (Figura 3).[13-15] Este sistema tem a vantagem de minimizar o consumo de titulante uma vez que, em geral, o carregador é água desionizada e a amostra e titulante são adicionados em fluxo e em pequenos volumes.

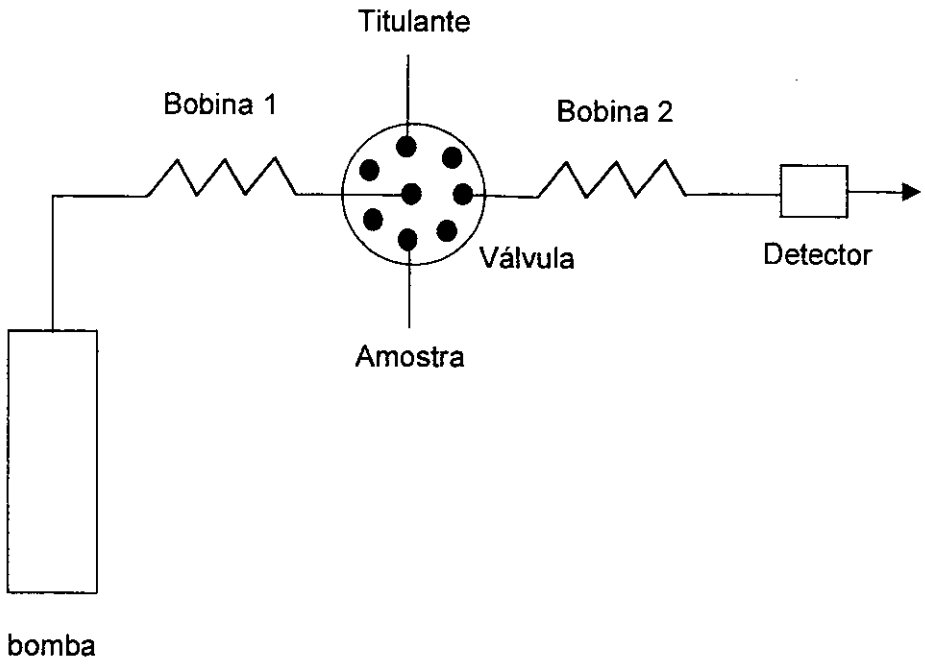


Figura 3. Diagrama esquemático de um sistema típico de titulação em fluxo, sistema SIA, onde frações de amostra e titulante podem ser aspiradas, através da comutação da válvula, através da Bobina 1 e, em seguida, impulsionados através da bobina 2 até o detector.

Em todos os trabalhos de titulação em sistema de fluxo mencionados anteriormente, há a necessidade de se obter uma curva analítica para se determinar a concentração do analito, já que o volume da amostra e do titulante não são conhecidos ao mesmo tempo.

O ponto crucial em um sistema de titulação mecanizado ou automatizado, seja ele em fluxo ou em batelada, é o de permitir que este sistema conduza a titulação de forma a encontrar o ponto final com a maior rapidez, precisão e exatidão possível. Em titulações manuais a nossa percepção de mudanças químicas ou físicas da solução nos permite tomar uma decisão para conduzir a titulação da melhor forma possível para atingir os objetivos acima citados.

Considerando este aspecto, Korn e colaboradores propuseram, em 1995, um sistema onde o ponto final da titulação era determinado através de um algoritmo de busca binária, utilizando detecção espectrofotométrica.[16] O sistema é monitorado por meio de um computador, que comanda três válvulas solenóides.

O volume de amostra e titulante varia de acordo com o procedimento indicado pelo algoritmo, a partir de uma base de tempo e da vazão das respectivas linhas de transporte. De acordo com a resposta do detector mais ou menos titulante é adicionado a cada etapa. A determinação do ponto final neste caso prescinde da necessidade de curvas analíticas.

Apesar de trabalhos recentes envolvendo titulações realizadas em sistema de fluxo terem trazido algumas vantagens em relação às titulações manuais, a dispersão da amostra parece ser um dos maiores limitantes da sua utilização. Em geral, a necessidade de inserção de amostra e titulante em um líquido carregador, onde ocorre dispersão, torna a titulação mais complexa, dificultando a localização do ponto final e impedindo a utilização da relação estequiométrica entre titulante e titulado. Isto ocorre principalmente devido aos aspectos cinéticos da reação entre titulante e titulado que, em sistemas contínuos podem levar a erros na localização do "ponto final" ou pseudo ponto final.

Recentemente, Medeiros e colaboradores introduziram um novo conceito de titulação, propondo um sistema denominado titulador "flow-batch-multicommutated".[17] Este novo sistema combina o sistema de flow-batch com a multicomutação gerando um gradiente de concentração da amostra em uma câmara aberta.[18 e 19] Mesmo nesse caso, onde se apresenta um sistema no qual é necessário apenas uma etapa de calibração antes de se iniciar a análise das amostras, as vantagens inerentes de uma titulação não podem ser completamente aproveitadas.

Como a geração de um gradiente da concentração da amostra é o que dificulta a titulação em fluxo, um sistema promissor seria aquele onde a amostra permanecesse isolada e a adição de titulante pudesse ser realizada de maneira semelhante a convencional e que ainda possuísse as vantagens de um sistema de fluxo como, necessidade de pequenas quantidades de amostra e reagente, alta freqüência de amostragem e simplicidade de automação ou mecanização.

Pasquini e de Oliveira desenvolveram um sistema de análise em fluxo denominado sistema de análise em fluxo monossegmentado (MSFA).[20]

Inicialmente introduzido para determinação espectrofotométrica de fósforo, cromo e amônia, o MSFA tem como principal característica a introdução da amostra entre duas bolhas, formando um monossegmento. Sua principal diferença, em relação ao sistema FIA, é a minimização da dispersão, o que permite trabalhar com longos tempos de residência. As bolhas, inseridas para delimitar o monossegmento, podem ser retidas em uma célula de permeação, embora os sistemas mais recentes não necessitem desta operação.[21-24]

A utilização da MSFA em procedimentos titulométricos tem sido descrita na literatura em diversos trabalhos.[25-27] Ganzarolli e colaboradores e Martelli e colaboradores desenvolveram, separadamente, sistemas onde a amostra e titulante são inseridos em um monossegmento, a titulação é realizada variando-se a proporção entre os reagentes de maneira que o volume do monossegmento se mantenha constante. A porção de reagente adicionada a cada passo é determinada por um algoritmo matemático de aproximações sucessivas. Através do controle de tempo e vazão, válvulas solenóides de três vias adicionam, intercaladamente, pequenas porções de amostra, titulante e diluente, se necessário. A cada adição, o monossegmento é eliminado e um novo segmento com nova combinação de volumes de amostra e titulante é injetado. Este procedimento é repetido até que o ponto final seja encontrado.

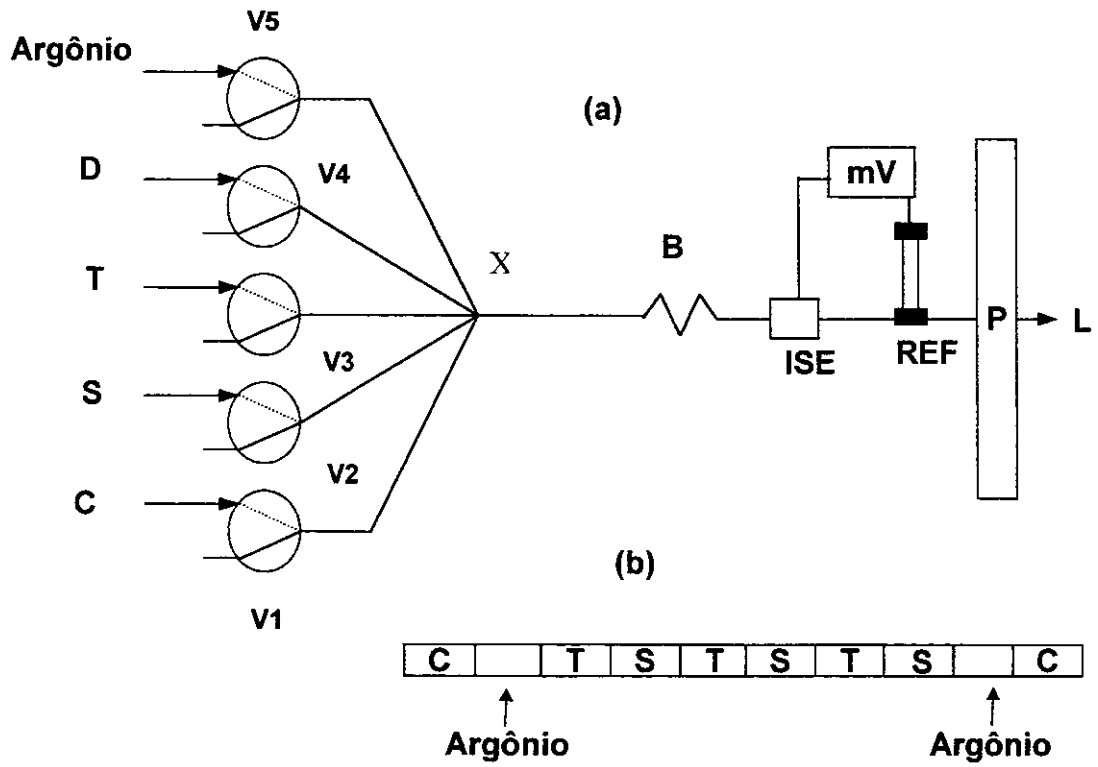


Figura 4. Diagrama do sistema de titulação em fluxo monossegmentado (a) e do monossegmento da amostra(b), proposto por Martelli e colaboradores. V1-V5 - válvulas solenóides de três vias, B - bobina de reação, C – carregador, S – amostra,T – titulante, D – diluente, X – ponto de confluência, ISE – eletrodo de íon seletivo, REF – eletrodo de referência, mV – potenciômetro, P – bomba peristáltica, L – descarte.[26]

Apesar da importância destes trabalhos, eles não aproveitam a possibilidade de se obter, através do monossegmento, um volume de amostra sempre constante, que pode ser titulado de maneira semelhante à convencional, o que permitiria, por exemplo, a obtenção de uma curva completa de titulação com um único segmento, e tornaria o sistema mais robusto, permitindo a sua aplicação a uma gama maior de processos titulométricos.

Objetivos

Desenvolver e avaliar sistemas de titulação empregando o conceito de análise em fluxo monossegmentado, utilizando diferentes formas de detecção e de adição de titulante. Desenvolver, quando necessário, algoritmos para a localização e/ou previsão do ponto final, como forma de aumentar a velocidade analítica e a precisão do sistema. Construir dispositivos de titulação adequados a cada sistema, de acordo com a forma de adição de titulante e forma de detecção. Construir circuitos eletrônicos que permitam controlar os sistemas de titulações propostos, de maneira a minimizar a interferência do analista no processo de titulação. Garantir que o ponto final, em todos os procedimentos utilizados, seja obtido por estequiometria direta, assim como recomenda a IUPAC, sem a necessidade de curvas analíticas, minimizando o volume de amostra e titulante.

Bibliografia

1. Ziegel. H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **20** (1914), 285.

2. Cunha, I. B. S. e Pasquini C., *Analyst*, **117** (1992), 905.

3. Blaedel, W. J. e Laessig, R. H., Anal. Chem., **36** (1964), 1617.

4. Blaedel W. J. e Laessig R. H., *Anal. Chem.*, **37** (1965) 332.

5. Calatayud J. M., Falcó P. C. e Abert M., *Analyst* **112** (1987) 1063.

6. Fleet B. e Ho A. Y. W. *Anal. Chem.*, **46** (1974) 9.

7. Nagy G., Fehér Z., Tóth K. e Pungor E., *Anal. Chim. Acta,* **91** (1977) 7.

8. Ruzicka J. e Hansen E.H., *Anal. Chim. Acta,* **78** (1975) 145-157.

9. Ruzicka J., Hansen E. H. e Mosbaek H., *Anal. Chim. Acta*, **98** (1977) 235.

10. Astrom O., *Anal. Chim. Acta,* **105** (1979) 67

11. Ishibashi N. e Imato T., *Frezenius Z. Anal. Chem.,* **323** (1986) 244.

12. Ruzicka J. e Marshall G. D., Anal Chim. Acta, **27** (1990)329.

13. van Staden J. F. e du Plessis H., *Anal. Comm.*, **34** (1997) 147.

14. Sultan S. M., Hassan Y. A. M. e Ibrahim K. E. E., *Analyst*, **124** (1999) 917.

15. du Plessis H. e van Staden J. F., *Talanta*, **52** (2000) 83.

16. Korn M., Gouveia L. F. B. P., Oliveira E. e Reis B. F., *Anal. Chim. Acta,* **313** (1995) 177.

17. Medeiros E, P., Nascimento E. C. L., Medeiros A. C. D., Veras Neto J. G., da Silva E. C., Araújo M. C. U., *Anal. Chim. Acta,* **511** (2004) 113 –118.

18. R. S. Honorato, Araujo M. C. U., Lima R. A. C., Zagatto E. A. G., Lapa R. A. S., Lima J. L. F. C., *Anal. Chim. Acta*, **396** (1999) 91.

19. Rocha F. R. P., Reis B. F., Zagatto E. A. G., Lima J L. F. C., Lapa R. A. S., Santos J. L. M., *Anal. Chim. Acta,* **468** (2002) 119

20. Pasquini C. e Oliveira W. A., *Anal. Chem.,* **57** (1985) 2575-2579.

21. Facchin I., Martins J. W., Zamora P. G. P. e Pasquini C., *Anal. Chim. Acta,* ***285*** (1994) 287.

22. Facchin I. e Pasquini C., *Anal. Chim. Acta,* **308** (1995) 231.

23. Silva M. C. H. e Pasquini C., *Anal. Chim. Acta,* **349** (1997) 377.

24. Silva M. C. H., Rohweder J. J. R. e Pasquini C., *Anal. Chim. Acta,* **366** (1998) 223.

25. Ganzarolli E. M., Lehmkuhl A., Queiróz R. R. R. e Souza I. G., *Quím. Nova*, **22(1)** (1999) 53.

26. Martelli P. B., Reis B. F. Korn M. e Lima J. L. F. C., *Anal. Chim. Acta,* **387** (1999) 165.

27. Borges E. P., Martinelli P. B. e Reis B. F., *Mikrochim. Acta*, **135** (2000) 179.

Capítulo I

Sistema de Fluxo

I.1. Sistema Básico

Um sistema de fluxo básico foi empregado como parte de todos os sistemas avaliados neste trabalho, sofrendo poucas modificações de um processo titulométrico para outro. O que varia de sistema para sistema é somente o dispositivo de detecção, podendo ser biamperométrico, potenciométrico e fotométrico, e a forma de adição de titulante, que pode ser volumétrica ou por geração coulométrica. Essa proposta gera muitas vantagens se for levado em consideração uma rotina em laboratório, pois pode-se transformar um sistema em outro rapidamente para atender as necessidades de um grande número de processos titulométricos.

A Figura I.1 descreve o sistema básico de fluxo utilizado nesse trabalho. O sistema é constituído por uma bomba peristáltica (Ismatec, IPC-5) a qual apresenta uma interface RS-232 para comunicação e controle através de um microcomputador. Um injetor proporcional é utilizado para introduzir a amostra no fluido carregador gasoso, o qual deve ser tratado de maneira a eliminar qualquer possível interferente ou contaminante. Tubos de teflon com 1,6 ou 0,8 mm de diâmetro e aproximadamente 50 cm de comprimento foram utilizados para conduzir a amostra do injetor ao detector. A adição de titulante foi realizada por uma bureta constituída por uma seringa de precisão (Hamilton, TTL, 500 μL) e um atuador linear (RS-38-711) ou por geração coulométrica. No caso da adição volumétrica, o motor de passos do atuador linear é controlado pelo microcomputador e o volume injetado é determinado pela massa de água liberada, considerando sua densidade, em relação ao número de passos executados. A seringa pode ser preenchida automaticamente com a solução de titulante. Uma válvula solenóide de três vias, conectada entre a seringa e o ponto de injeção permite que a seringa seja carregada com a solução de titulante contida em um frasco de reserva sem a necessidade de interromper a titulação. No caso da geração coulométrica, o valor da corrente é ajustado manualmente e o tempo de geração é controlado via software empregando-se um circuito de corrente constante que será posteriormente descrito.

O sistema de fluxo contém três chaves óticas, duas das quais são empregadas na localização do monossegmento no interior do tubo e a terceira para verificar a posição do injetor. As chaves óticas são sensíveis à transição entre a interface líquido e gás devido à mudança de índice de refração que altera a intensidade da radiação que incide sobre o detector. Um circuito elétrico previamente descrito transforma o sinal elétrico analógico gerado pelas chaves óticas em sinal digital TTL permitindo que o computador acesse e processe este sinal e tome decisões sobre o processamento da amostra. [1]

Uma interface comercial PCL-711S (PC-Multilab) permite a comunicação do microcomputador (PC-Pentium-2 266 MHz) com os componentes do sistema, controlando todos os passos da titulação exceto a injeção da amostra.

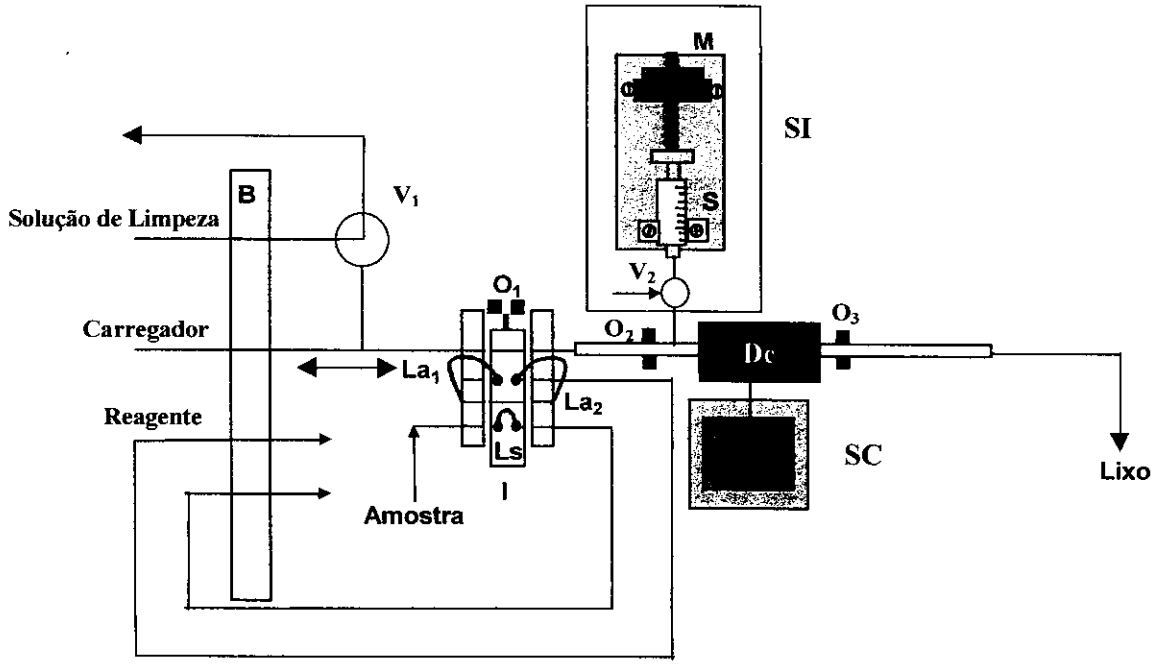


Figura I.1. Diagrama esquemático do sistema de fluxo construído; B, bomba peristáltica; I, injetor; Ls, alça de amostragem; La_1 e La_2 alças para adição de reagentes auxiliares, quando necessário; SI, sistema de injeção; M, motor de passos; S, seringa; O_1 – O_3, chaves ópticas; V_1 – V_2, válvulas solenóides de três vias; Dc célula de detecção; GCC gerador de corrente constante.

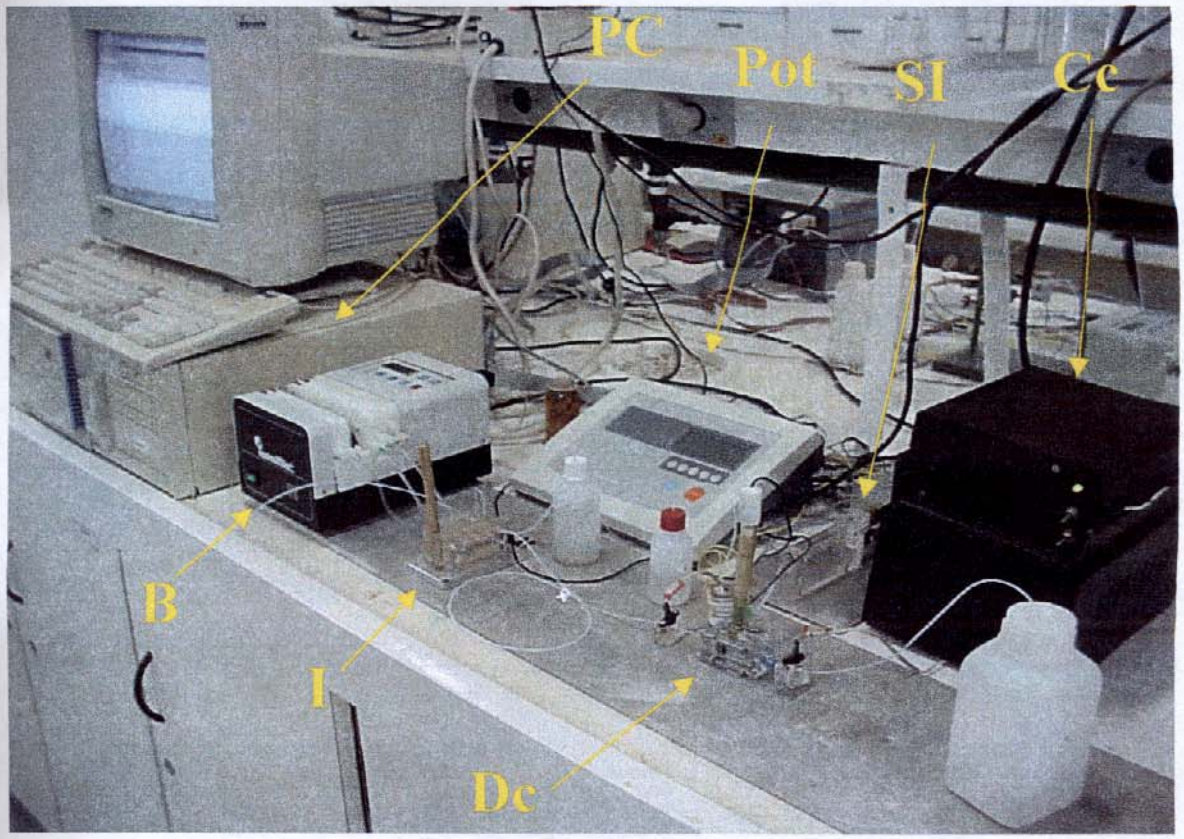


Figura I.2.Fotografia do sistema de fluxo construído com sistema potenciométrico de detecção; B, bomba peristáltica; I, injetor; SI, sistema de injeção de titulante; Dc célula de detecção; Pot, potenciômetro; Cc, circuito condicionador de sinal; PC, microcomputador;

I.2. Injetor da Amostra

Para a injeção da amostra em fluxo utilizou-se um injetor proporcional, [2] o qual foi construído com acrílico, quando soluções aquosas foram utilizadas, ou com teflon quando se trabalhou com solventes orgânicos.

Na Figura I.3 (I), é possível visualizar em detalhes a configuração do injetor proporcional, utilizado na injeção de amostra e do reagente ou diluente. A amostra é carregada na alça Ls e o precursor do titulante preenche as alças Lr_1 e Lr_2. Quando o injetor é comutado para a posição de injeção, o *plug* da amostra é inserido em fluxo entre os dois *plugs* de reagente. [3] Antes de chegar à célula de

titulação já se inicia a homogeneização, a qual se completa com os ciclos de homogeneização necessários.

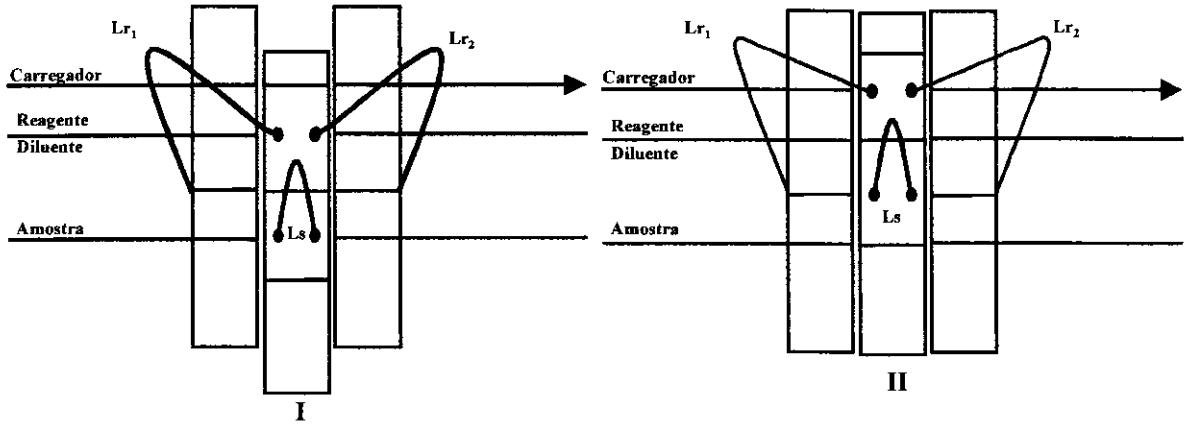


Figura I.3. I.Diagrama esquemático do injetor proporcional; (I) em posição de amostragem e em (II), em posição de injeção. Ls, alça da amostra e Lr_1 e Lr_2, alças dos reagentes.

I.3. Injetor Volumétrico de Titulante

A adição de titulante foi realizada por uma bureta formada por uma seringa de precisão (Hamilton, TTL, 500 μL) e um atuador linear (RS-38-711), representados na Figura I.4. O motor de passos é controlado por microcomputador. O volume injetado é determinado pela massa de água liberada em relação ao número de passos executados. A seringa pode ser preenchida automaticamente com a solução de titulante, uma válvula solenóide de três vias, conectada entre a seringa e o ponto de injeção permite que a seringa seja carregada com a solução de titulante, contida em um reservatório externo, sem a necessidade de interromper a titulação.

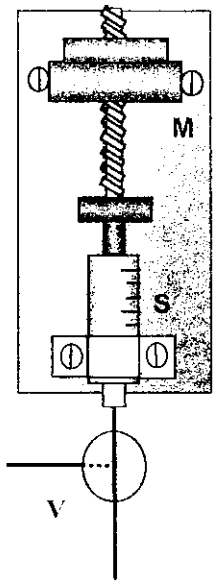


Figura I.4. Representação esquemática do sistema de injeção volumétrico de titulante. M, motor de passos; S, seringa; V, válvula solenóide de três vias.

I.4. Gerador Coulométrico de Titulante

Em coulometria amperostática é fundamental que a corrente se mantenha constante durante o processo de titulação de forma independente da resistência apresentada pela célula. Para isto, é necessário um circuito amperostático.

Um circuito para gerar corrente constante foi construído segundo o esquema apresentado na Figura I.5. Foram utilizados 3 amplificadores operacionais. O amplificador OP1 tem como finalidade apenas garantir uma potência suficiente para o circuito, e a função de manter a corrente constante é exercida pelo amplificador OP2. Neste caso, a corrente I_f, que passa pela célula, é igual à I_i, corrente que passa por TR_2, resistor variável para controle de corrente e, desta forma, podemos escrever que:

$$I_f = I_i = V/TR_2$$

I_f, I_i e TR_2, devem ser constantes e o potencial V, que é aplicado à célula, é forçado a variar o necessário para que a corrente não se altere. O potencial que é aplicado na entrada não inversora do OP1 é controlado pelo resistor variável TR1.

Nesta configuração o amplificador OP3 é utilizado como seguidor de voltagem, sua função é fornecer as correntes relativamente altas que podem ser necessárias para o galvanostato.

Tanto a geração coulométrica quanto a leitura podem ser acionadas e interrompidas pelo computador graças às chaves analógicas (Ca1-Ca4). Como a geração e a leitura não podem ocorrer ao mesmo tempo, estas chaves permitem seqüenciar as duas operações. Pode-se, portanto, gerar coulometricamente o titulante e medir a corrente biamperometricamente na célula de titulação até que o ponto final seja alcançado. No caso das chaves que controlam a geração, utilizou-se duas (Ca1 e Ca2), para que a corrente fosse interrompida imediatamente, para evitar a ocorrência de correntes residuais na célula, o que poderia causar erros na titulação coulométrica.

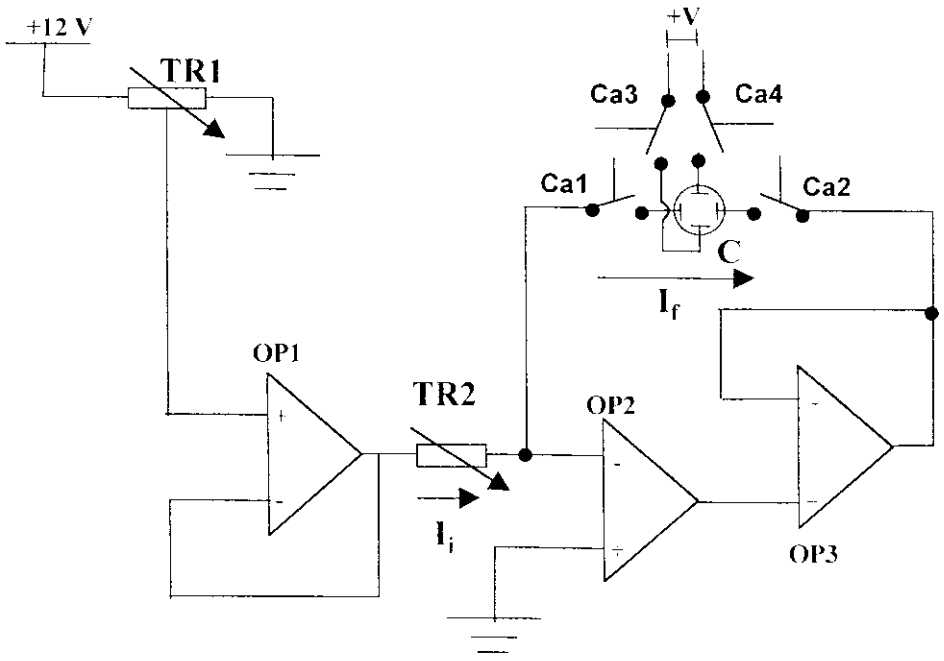


Figura I.5. Circuito amperostático. OP1-OP3, amplificadores operacionais; C, célula de titulação contendo o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e dois eletrodos de platina para detecção biamperométrica; TR1, resistor variável para controle do potencial; TR2, resistor variável para controle da corrente; Ca1-Ca4, chaves analógicas. Os operacionais são alimentados com ± 12 V

I.5. Células de Detecção

Cada célula de detecção, exceto a que utiliza eletrodo tubular para detecção potenciométrica, foi desenhada e construída no Instituto de Química para atender as necessidades impostas em cada um dos processos titulométricos.

I.5.1. Detecção Fotométrica

A detecção fotométrica foi realizada por um fotômetro simples, Figura I.6, constituído por uma lâmpada de tungstênio, como fonte de radiação contínua, um filtro de interferência para selecionar o comprimento de onda adequado, e um cabo de fibra ótica, que conduz a radiação até o detector, o qual é constituído por um fotodiodo. Alternativamente, a detecção pode ser realizada em comprimentos de onda emitidos por LEDs (diodos emissores de luz). Esses devem ser utilizados preferencialmente, por serem mais simples e baratos. No caso da detecção envolvendo o $KMnO_4$, utilizou-se um LED verde que emite em 560 nm. Um bloco de teflon grafitado é utilizado como suporte e impede a entrada de luz ambiente.

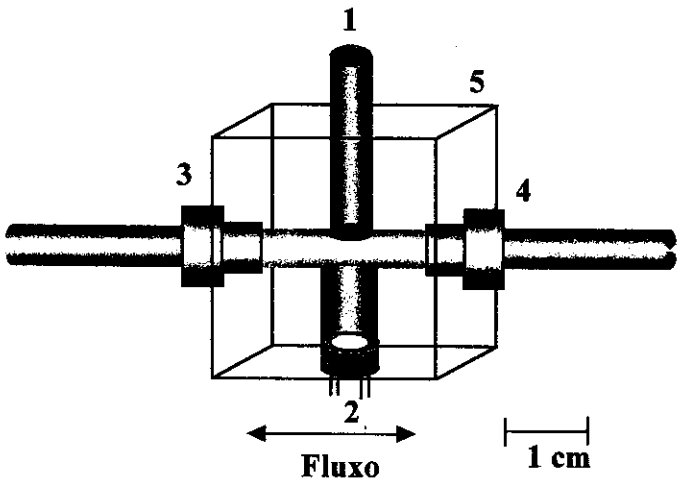


Figura I.6. Diagrama esquemático da célula de detecção fotométrica em fluxo; 1, cabo de fibra ótica ou LED; 2, fotodiodo; 3 e 4, conectores para os tubos condutores de fluido; 5, célula construída com teflon grafitado.

I.5.2. Detecção Potenciométrica

O sistema de detecção potenciométrico é constituído por um eletrodo tubular íon seletivo e eletrodo de referência de dupla junção AgCl preenchido com solução externa de KNO_3.[4] Para se configurar adequadamente os eletrodos, foi utilizada uma célula de acrílico constituída de duas partes, como pode ser visto na Figura I.7. Em uma das partes se encontra o eletrodo de referência. O contato eletrolítico entre o eletrodo de referência e o eletrodo indicador é realizado por um orifício que permite a comunicação entre a célula do eletrodo de referência e o fluxo principal. O contato elétrico é realizado com uma solução saturada de KCl geleificada em ágar-ágar. A segunda peça de acrilíco é utilizada para comprimir o eletrodo tubular contra a primeira peça permitindo que o fluxo passe pelo interior do eletrodo tubular, conectando-o a todo o sistema sem que ocorram vazamentos.

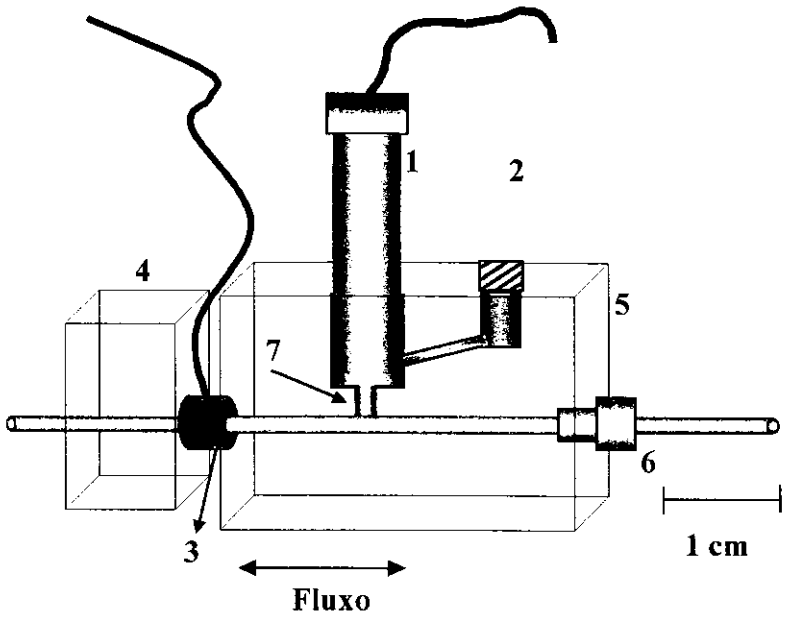


Figura I.7. Detalhes da célula potenciométrica.(1) eletrodo de referência; (2) compartimento para a solução de KNO_3; (3) AgCl eletrodo indicador tubular; (4 e 5) blocos de acrílico; (6) conector; (7) contado elétrico feito com ágar-ágar saturada com KCl.

I.5.3. Detecção Biamperométrica e Potenciométrica com Geração Coulométrica

Esta célula permite a geração coulométrica e detecção biamperométrica ou potenciométrica.

O eletrodo gerador é formado por uma lâmina de platina de aproximadamente 2 mm^2 que é inserida diretamente no tubo de teflon por onde passa a amostra, na posição mais próxima possível do contra eletrodo. O contra eletrodo é formado por um fio de prata recoberto com cloreto de prata, que é colocado em um orifício cavado na peça, o qual é preenchido com uma solução saturada de KCl, levemente acidificada com HCl, na detecção biamperométrica. O contato eletrolítico é estabelecido através de um orifício preenchido com vidro sinterizado, o qual permite a mobilidade iônica, mas impede que a solução de KCl passe livremente para a amostra que está sendo processada.

Os eletrodos para a detecção biamperométrica, são constituídos por dois fios de platina de 2 mm de diâmetro inseridos perpendicularmente ao fluxo principal.

Quando se realiza a titulação com geração coulométrica e detecção potenciométrica, um dos eletrodos de platina é desconectado, e o outro passa a ser utilizado como eletrodo indicador. Um eletrodo de referência, formado por um fio de prata recoberto com cloreto de prata, é introduzido juntamente com o contra eletrodo, sem que haja contato direto entre ambos. Para a geração de Ce (IV) o poço é preenchido com uma solução de KCl saturada acidificada com H_2SO_4 (1,0 mol L^{-1}), Um desenho esquemático detalhado é exibido na Figura I.8.

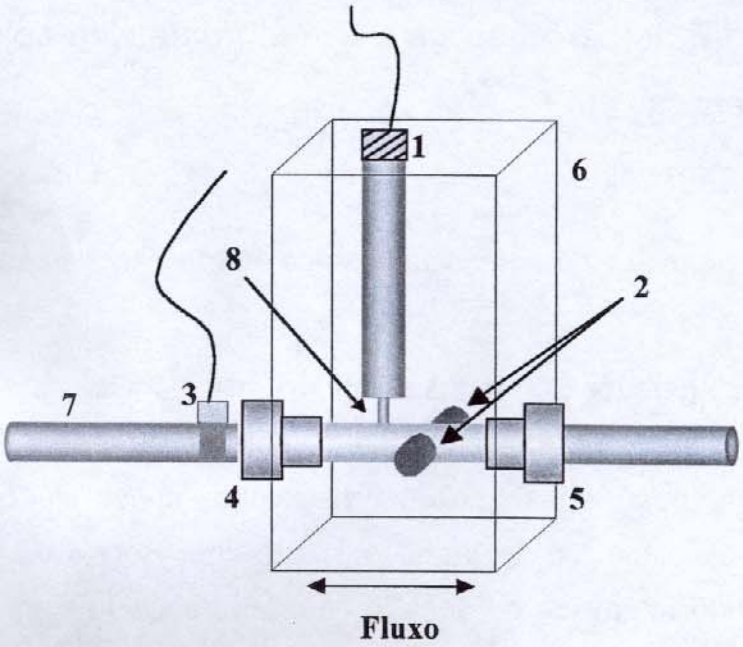


Figura I.8. Representação esquemática da célula de fluxo, para geração coulométrica e detecção biamperométrica. 1, eletrodo de referência e ou contra eletrodo; 2, eletrodos de platina para detecção potenciométrica e biamperométrica; 3, eletrodo de trabalho; 4 e 5, conectores dos tubos de teflon na célula; 6, célula de teflon; 7, tubo de teflon; 8, ponte salina com contato de vidro sinterizado.

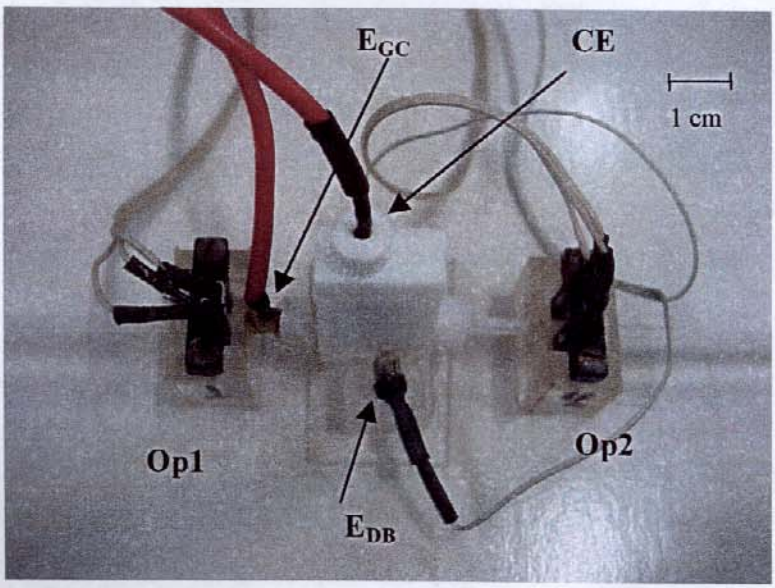


Figura I.9. Fotografia da célula de fluxo para geração coulométrica e detecção biamperométrica. CE, eletrodo de referência e ou contra eletrodo; E_{DB}, eletrodos de platina para detecção potenciométrica e biamperométrica; E_{GC}, eletrodo de trabalho para geração coulométrica; Op1 e Op2, chaves ópticas.

I.5.4. Detecção Biamperométrica e Potenciométrica com Adição Volumétrica

O sistema de fluxo e a célula para titulação volumétrica são semelhantes aos descritos anteriormente para a geração coulométrica, com a diferença de que um ponto de adição volumétrica de titulante é inserido próximo à célula de detecção, como pode ser observado pela Figura I.10. Como não há necessidade de inserção de um precursor do titulante as alças de amostragem de reagentes são suprimidas do injetor e apenas a amostra é inserida.

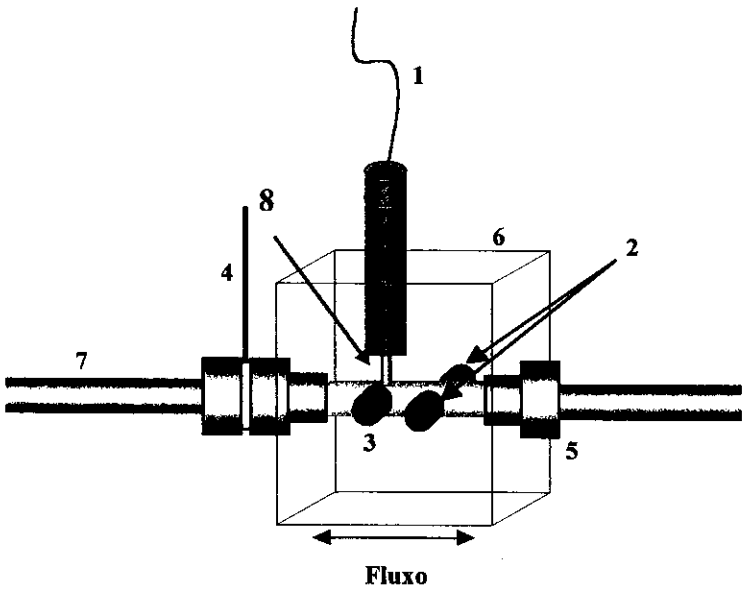


Figura I.10. Representação esquemática da célula de fluxo para a adição volumétrica e detecção biamperométrica. 1, eletrodo de referência; 2, eletrodos de platina para detecção potenciométrica e biamperométrica; 3, eletrodo de trabalho;4, ponto de adição volumétrica de titulante; 5, conector do tubo de teflon na célula; 6, célula de teflon; 7, tubo de teflon; 8, ponte salina com contato de vidro sinterizado.

I.6. Bibiografia

1. Raimundo Jr I. M. e Pasquini C., *J. Autom. Chem.*, **15** (1993) 227

2. Bergamin F. H., Zagatto E. A. G., Krug F. J. e Reis B. F., *Anal. Chim. Acta,* **101** (1978) 17.

3. Brito V. O. e Raimundo Jr I. M., *Anal. Chim. Acta.*, **371** (1998) 317.

4. Ferreira I. M. P. L. V. O., Lima J. L. F. C. e Rangel A. O. S., *Food Chem*, **50** (1994) 423.

Capítulo II

Algoritmos

Os algoritmos, empregados nos processos titulométricos têm a função de permitir que o ponto final seja encontrado com exatidão o mais rapidamente possível e com a utilização de um número mínimo de incrementos de titulante na construção da curva de titulação permitindo, assim, maior velocidade analítica. Dois algoritmos foram desenvolvidos com base na teoria das aproximações sucessivas e na linearização de curvas potenciométricas de Gran.

II.1. Linearização de Gran

Para que não fosse necessária a obtenção de uma curva completa de titulação, agilizando-se assim o processo de detecção do ponto final, empregou-se um algoritmo baseado no método de linearização de Gran.[1-2] Neste caso, com pelo menos três pontos, é possível a construção de uma curva que, por extrapolação, nos fornece o ponto final, como mostrado na Figura II.1.

Dependendo da titulação é possível com poucos pontos antes ou após o ponto de equivalência, determinar o ponto final. É claro que quanto maior o número de incrementos e, portanto, mais representativa for a curva titulométrica melhores serão os resultados obtidos por este método, dentro de certos limites.

Em uma titulação potenciométrica pode-se plotar um gráfico de volume de titulante vs. $((Vi + v) \times 10^{(\Delta E / S)})$ onde:

v, é o volume de titulante;

Vi, é o volume da amostra;

ΔE, é a variação de potencial após cada incremento de titulante e

S, é o coeficiente angular da curva de resposta do eletrodo, idealmente 59,16 mV à 25 °C, mas que deve ser obtido experimentalmente

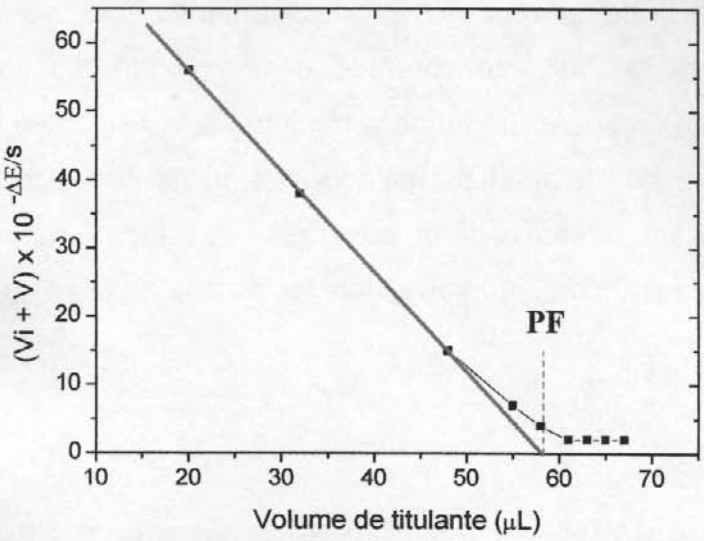


Figura II.1. Perfil de uma curva típica de titulação potenciométrica após a aplicação da linearização de Gran. PF, ponto final.

A Figura II.2 mostra fluxograma do algoritmo utilizado para a determinação do ponto final em titulações potenciométricas. Como pode ser visto, para se iniciar a titulação é necessário definir alguns parâmetros que irão nortear a tomada de decisão do algoritmo. Em primeiro lugar, é preciso entrar com o volume de incrementos de titulante e o número de incrementos que serão adicionados na amostra. Com a avaliação da variação do potencial gerado com a adição destes incrementos se constrói a curva linearizada pelo método de Gran.

O usuário pode fazer a escolha de utilizar apenas o método de Gran para encontrar o ponto final, ou utilizar esse método apenas para inferir provisoriamente a localização do ponto final e prosseguir com a titulação ponto a ponto a partir de um volume de titulante preestabelecido. Nesse trabalho, o ponto final é estimado com a adição de três incrementos de titulante com volume pré-estabelecido. Após a determinação do ponto final, adiciona-se, em uma única operação, titulante suficiente para se chegar a 90 % do volume do ponto final. A partir de então a titulação prossegue ponto a ponto até 110 % do volume do ponto final, o número de incrementos a ser realizado nesse intervalo fica a critério do analista, que deve

considerar a precisão necessária e o tempo de execução da titulação, que estão diretamente relacionados com o número de incrementos.

Para garantir que a homogeneização esteja completa, a cada ciclo de mistura (passagem pelo detector) é realizada a leitura do potencial até não haver mudanças significativas no valor do mesmo, considera-se que a homogeneização está completa. Neste caso, tomou-se o cuidado de se alternar o ponto do segmento onde o potencial é medido, para evitar que, mesmo sem a amostra estar homogênea, obtenha-se valores próximos de potencial em um mesmo ponto.

Quando os incrementos empregados para a realização da previsão do ponto final através da linearização de Gran perfazem apenas 50 % ou menos do volume do ponto final a extrapolação do ponto final fica comprometida, o que em geral é indicado por uma curva linearizada com coeficiente de correlação baixo, detectado pelo próprio algoritmo. Quando o ponto final é ultrapassado por estes incrementos a extrapolação não pode ser realizada, o que também é indicado por um baixo coeficiente de correlação. Em ambos os casos, portanto o algoritmo indica um coeficiente de correlação baixo. O analista pode verificar a situação da curva analítica através da construção da curva completa de titulação linearizada pelo método de Gan, utilizando um software adequado e os valores fornecidos pelo algoritmo.

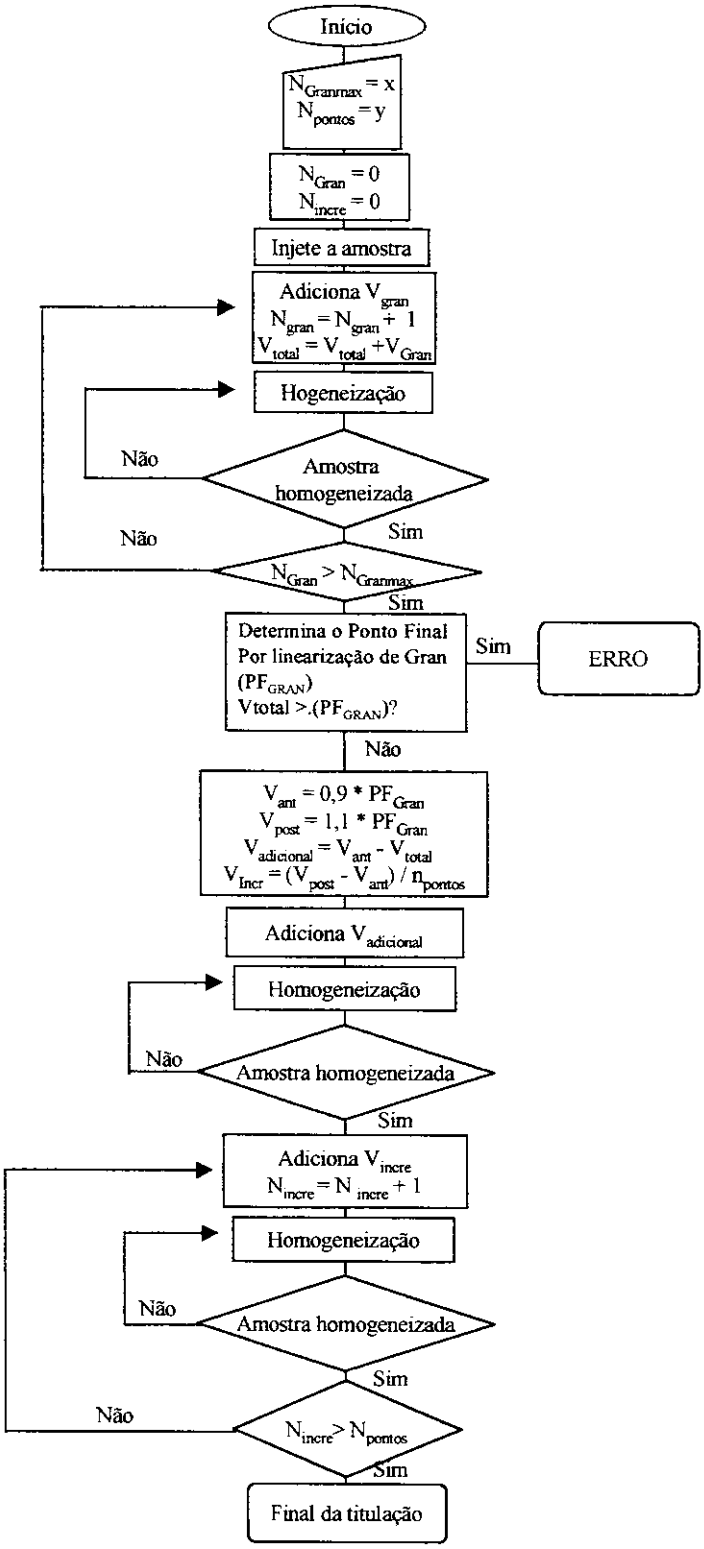


Figura II.2. Fluxograma do algoritmo utilizado para a determinação do ponto final em titulações potenciométricas.

II.2. Aproximações Sucessivas

Para acelerar a localização do ponto final em titulações espectrofotométricas com indicadores visuais, utilizou-se o algoritmo das aproximações sucessivas. Este algoritmo consiste em efetuar um número fixo de passos de aproximações sucessivas baseados na resposta do detector e é idêntico aos empregados pelos conversores analógico/digital. De acordo com a resposta obtida após cada incremento de titulante o algoritmo aumenta ou diminui o próximo incremento a ser adicionado.[3,4] Desta forma uma busca em uma ampla faixa de concentração pode ser efetuada. Esse algoritmo é especialmente importante para titulações de amostras, cuja faixa de concentração esperada varia em até uma ordem de grandeza.

Empregando-se 8 passos pode-se idealmente atingir uma precisão de 0.5 % na determinação do ponto final. O diagrama esquemático do algoritmo está representado na Figura II.3, onde inicialmente deve-se entrar com o valor de Nmax, que fornece o número máximo de adições (número de passos) de titulante que devem ser realizadas. Após a injeção da amostra, o titulante é adicionado, caso o ponto final não seja alcançado, o segmento retorna para o ponto de adição e uma outra porção (metade do volume da anterior = Vincr) do titulante é adicionado e assim sucessivamente. Após a detecção do ponto final o valor de Vtit, volume total adicionado, é atualizado com o incremento do último volume de titulante adicionado, Vincr. No momento em que o ponto final é detectado, caso o número máximo de adições não tenha sido ultrapassado, Vex recebe o valor do volume adicionado até o momento, e uma nova amostra passa a ser titulada, adicionando-se o último valor de Vtit antes do ponto final ter sido detectado, este procedimento se repete até que o número de adições seja maior ou igual à Nmax. Neste momento ((Vexc + Vtit)/2) nos fornece o valor do ponto final estimado pelo algoritmo. Caso Vexc = 0, uma mensagem de erro é emitida ao usuário, Figura II.3.

Alternativamente o usuário pode optar por efetuar uma titulação completa, como a que foi realizada com íons Fe(II) com $KMnO_4$, onde uma curva completa pode ser obtida automaticamente. Neste caso, o usuário deve apenas definir o volume de cada incremento de titulante adicionado, os valores são salvos e o ponto final pode ser obtido por extrapolação, primeira ou segunda derivada ou por qualquer outro método mais adequado.

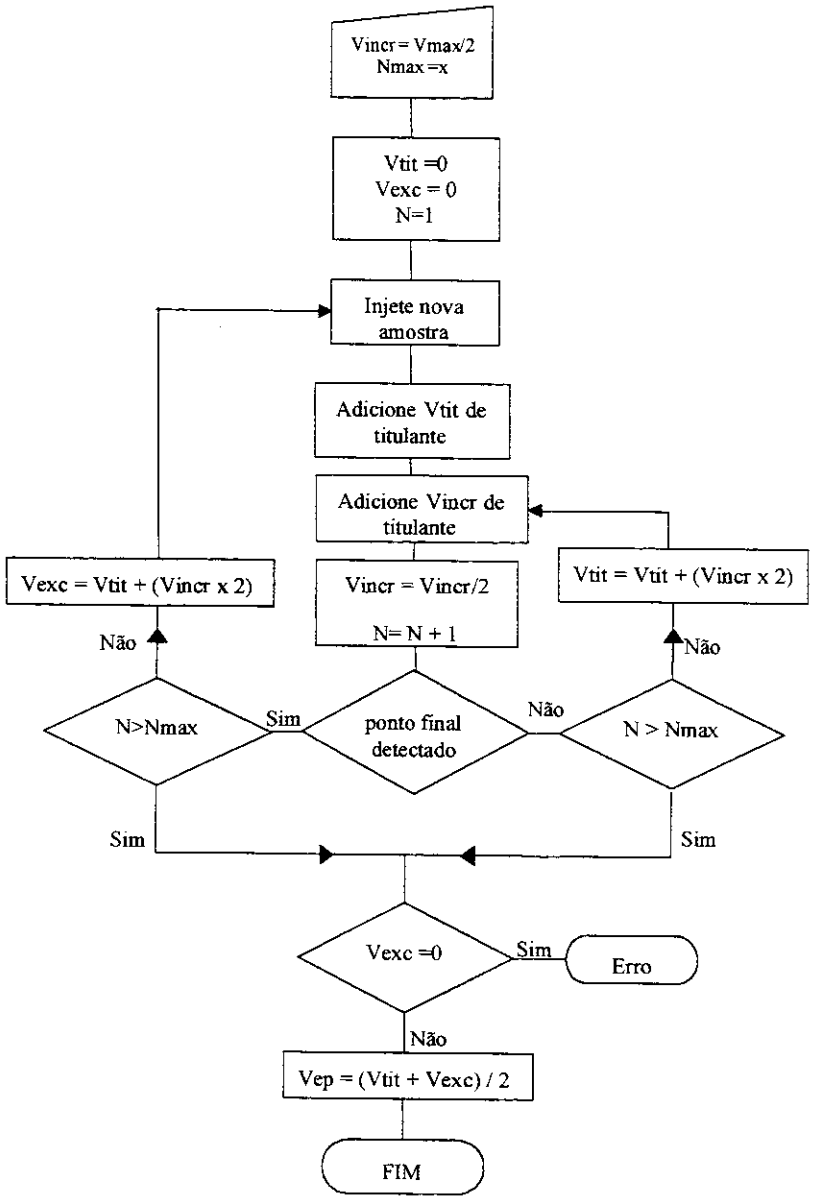


Figura II.3. Diagrama esquemático, indicando a seqüência de operações realizadas pelo algoritmo das aproximações sucessivas.

O programa permite ainda a opção por um algoritmo híbrido, que utiliza o sistema de busca binária com um número de aproximações reduzido, 4 ou 5, para estimar de forma aproximada o ponto final e, a partir deste valor, e em uma nova amostra, obter pontos com pequenos incrementos de titulante, apenas nas proximidades do ponto final. Este algoritmo foi utilizado nas titulações de peróxido em amostras comerciais de água oxigenada.

II.3. Curva Completa

Em titulações de rotina, onde a faixa de concentração esperada para o analito é restrita, não há a necessidade de utilização de um algoritmo complexo para se encontrar o ponto final. O analista pode definir parâmetros em um algoritmo simples que permita que a titulação seja realizada nas proximidades do ponto final esperado. Neste caso, pode-se utilizar um algoritmo para obter uma curva completa de titulação.

Isso pode ser realizado principalmente em titulações com detecção biamperométrica, já que neste tipo de detecção a precisão da titulação não depende da redução dos incrementos nas proximidades do ponto final.

Após o analista definir o número de incrementos e o volume dos mesmos, o programa escrito em Visual Basic 3.0 opera as seguintes seqüências de operações para a realização da titulação completa:

1. Ciclo de lavagem: considerando o diagrama esquemático do sistema, mostrado na Figura I.1. Neste caso, a bomba peristáltica é colocada sob o controle do computador, em velocidade máxima e a válvula V_1 do sistema é acionada durante 10 segundos. A confluência com o ar que também está sendo bombeado através da linha principal gera inúmeros segmentos de limpeza que promovem uma lavagem mais eficiente em relação ao fluxo contínuo. Em

seguida, a válvula V1 é fechada e ar é bombeado por 10 segundos para eliminar a solução do tubo.

2. A amostra, diluente e reagente, os dois últimos, quando necessário, são injetados em fluxo através de um injetor comutador, a chave óptica (O_1) dispara o programa que passa a monitorar a chave óptica (O_2)
3. A homogeneização da solução no interior do segmento se processa através dos seus movimentos de ida e de volta entre as duas chaves ópticas (ciclos de homogeneização). As chaves ópticas Op_2 e Op_3 monitoram a posição do segmento e o computador, que controla a bomba, inverte o sentido de bombeamento toda vez que o segmento passa por completo através de cada chave. Desta forma, a solução contida no segmento pode ser homogeneizada sem perder o contato com a célula. Cada movimento de ida e volta do segmento entre as duas chaves ópticas é chamado de ciclo de homogeneíza-ção.
4. Quando o número predefinido de ciclos de homogeneização é realizado, o fluxo é interrompido e leitura do sinal de interesse é realizada.
5. A leitura é interrompida e a ocorre a adição ou geração de titulante segundo os parâmetros predeterminados.
6. Os passos 3, 4 e 5 são repetidos até que o número de incrementos predeterminado pelo analista seja satisfeito.

No passo 4, uma modificação foi realizada para possibilitar o estudo do comportamento da homogeneização do segmento em função dos diversos parâmetros estudados. Neste caso, para cada ciclo de homogeneização foi realizada a leitura do sinal, gerando uma curva de titulação após cada ciclo de homogeneização.

II.4. Bibiografia

1. Gran G., *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 559

2. Gran G., *Analyst*, **77** (1952) 661

3. Korn M., Gouveia L. F. B. P., Oliveira E. e Reis B. F., *Anal. Chim. Acta*, **313** (1995) 177.

4. Martelli P. B., Reis B. F. Korn M. e Lima J. L. F. C., *Anal. Chim. Acta*, **387** (1999) 165.

Capítulo III

Estudo da Estabilidade e Homogeneização do Segmento

III.1. Estudo da Estabilidade

Quando se trabalha com MSFA e a velocidade de reação não impõe obstáculo, os dois fatores que determinam a vazão possível de trabalho são a estabilidade do monossegmento e a homogeneização da amostra e reagente em seu interior.

Um estudo em relação a estabilidade do segmento foi realizado variando-se a viscosidade e a tensão superficial da amostra, fatores intrínsecos que se acredita ser os mais importantes, juntamente com a vazão de transporte. É importante salientar que este estudo não visa determinar uma vazão ideal, mas sim obter dados que possam guiar na otimização da velocidade analítica dentro de critérios que prevejam uma alta precisão e exatidão do processo titulométrico.

Os estudos envolvendo tensão superficial e viscosidade foram realizados variando-se a concentração de n-propanol e glicerol, respectivamente. A vazão foi então variada de forma crescente até o rompimento do segmento, que foi observada monitorando-se sua passagem pelo detector. Quando o sinal se tornava espúrio indicava o rompimento do segmento o que também podia ser comprovado visualmente. O volume da amostra utilizado foi 100 μL, o caminho entre o detector e o ponto de injeção foi de 50 cm para um tubo de teflon de 1,5 mm e 150 cm para tubos de 0,8 mm.

Através da Figura III.1, pode-se observar que o aumento de viscosidade altera significativamente a estabilidade do monossegmento, para tubos de teflon com 0,8 mm ou com 1,5 mm de diâmetro.

O perfil de ambas as curvas é semelhante, sendo que no tubo de diâmetro maior o segmento é sempre mais estável em relação ao de diâmetro menor. Deve-se lembrar que, a uma dada vazão, a velocidade linear de transporte do segmento no tubo com 0,8 mm de diâmetro é relativamente mais alta que no tubo de 1,5 mm, o que provavelmente é o fator que mais contribui para a diferença de estabilidade do segmento.

Quanto maior a viscosidade da solução menor é a capacidade de escoamento do fluído. Como a vazão é forçada pela bomba peristática o monossegmento se rompe, em geral em sua parte anterior, fragmentando-se em porções de tamanhos semelhantes, demostrando a resistência do fluído em passar pelo tubo.

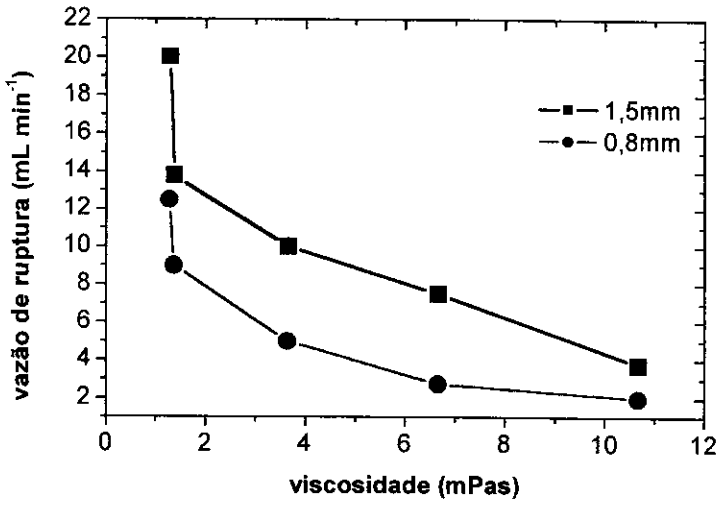


Figura III.1. Variação da vazão de ruptura do segmento em relação ao aumento da viscosidade da amostra, para tubos de Teflon de 0,8 mm e 1,5mm de diâmetro. Volume do segmento - 100 μL.

A diminuição da tensão superficial altera a estabilidade do segmento tanto quanto a viscosidade da amostra. A estabilidade do segmento diminui de forma praticamente linear em relação a diminuição da tensão superficial como pode ser observado na Figura III.2. Neste caso dois fatores devem alterar a estabilidade do segmento, ou seja, a diminuição da força de coesão entre as moléculas de água e o aumento da afinidade do líquido pela parede do tubo devido aos grupos apolares do surfactante.

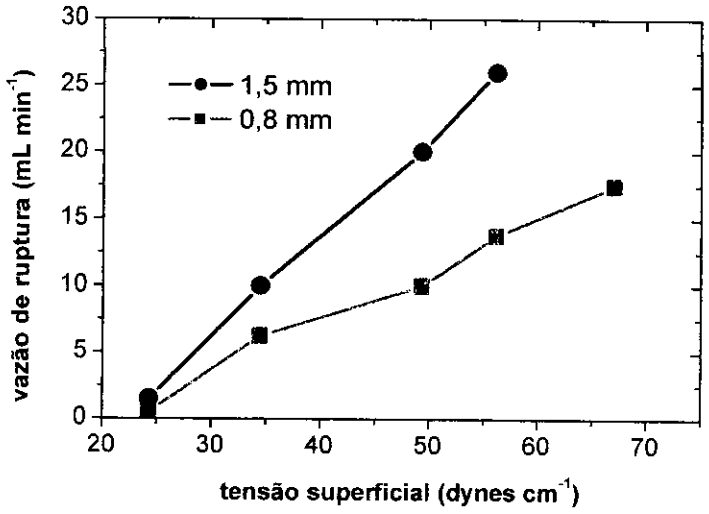


Figura III.2. Variação da vazão de ruptura em relação a diminuição da tensão superficial, para tubos de teflon de 0,8 mm e 1,5 mm. Volume do segmento - 100 μL.

III.2. Estudos de homogeneização

Estudos de homogeneização do segmento de amostra foram realizados adicionando uma solução de $KMnO_4$ no interior do segmento e analisando o tempo e a distância necessários para que a homogeneização do segmento fosse completa. Três volumes de monossegmento foram utilizados nos experimentos, 50, 100 e 200 μL. Duas soluções de $KMnO_4$ foram utilizadas como corante, 10^{-4} e 10^{-2} mol L^{-1}, a primeira foi utilizada quando o volume injetado no segmento era igual ao volume da amostra e a segunda quando apenas 5 μL da solução era adicionada no interior do monosegmento. O motivo da injeção de dois volumes diferentes no interior do monossegmento foi a tentativa de simular as duas possibilidades extremas de adição de titulante, isto é, início das titulação, onde o volume de titulante adicionado é elevado, e nas proximidades do ponto final, onde é pequeno.

Um sensor fotométrico que pode ser posicionado ao longo do tubo foi utilizado para verificar se o segmento estava homogêneo. Uma parte do experimento consistiu em fixar o fotômetro a uma distância do ponto de injeção de titulante igual ao quádruplo de comprimento do tubo ocupado pela amostra. Uma amostra de 200 μL em um tubo de 0,8 mm ocupa aproximadamente 40 cm. Neste caso o detector foi posicionado a 160 cm do ponto de injeção do titulante. Determinou-se, então, quantos ciclos de ida e volta até o detector foram necessários para que a homogeneização fosse completa. Na segunda parte do trabalho o detector era deslocado sobre o tubo até se encontrar o ponto onde a homogeneização era completa. Com os resultados obtidos nos experimentos anteriores foi possível prever aproximadamente essa distância e em seguida localizar a posição exata. Pretendeu-se, com estes estudos, avaliar qual é o efeito da inversão do sentido do fluxo sobre a homogeneização do segmento e se estimar a distância mínima efetiva necessária para uma homogeneização completa.

Através dos experimentos foi possível observar alguns fatores importantes que influenciam na homogeneização. O primeiro é o fato de a vazão (dentro da faixa estudada) não ter um efeito significativo na homogeneização do segmento, independentemente do diâmetro do tubo, do volume da amostra, ou mesmo se o fluxo se dá em sentido único ou se é invertido. Isto pode estar relacionado com a forma com que o segmento é homogeneizado, através de movimentos de convecção devido a sua interação com a parede do tubo. Dessa forma, é necessário um determinado comprimento, independentemente da vazão, para que a circulação dentro do segmento promova a homogeneização do mesmo. Se a vazão for baixa a circulação dentro do segmento será lenta; por outro lado, se a vazão for elevada a circulação se processará mais rapidamente, contudo a distância será praticamente a mesma. O efeito da difusão radial das espécies colorimétricas dentro do monossegmento não parece ser pronunciada, provável-mente devido ao fato de que mesmo a menor vazão investigada é suficiente para não permitir que este fenômeno se manifeste de maneira significativa. Mesmo assim é possível observar que, para a vazão mais baixa, a distância para a

homogeneização do segmento, em determinados casos, é menor em comparação com a vazão imediatamente seguinte, sugerindo uma participação mais significativa do efeito difusional. Estas observações podem ser constatadas através dos gráficos que relacionam a distância necessária para a homogeneização com a vazão, Figuras III.3, III.5, III.7 e III.9, e através dos gráficos que relacionam a vazão com o tempo necessário para a homogeneização, Figuras, III.4, III.6, III.8 e III.10. Nesses últimos, é possível observar que o tempo de homogeneização decresce exponencialmente com o aumento da vazão, o que é de se esperar já que a distância é constante. Em todos os gráficos, os números que aparecem entre parênteses representam o volume da amostra e o diâmetro interno do tubo, respectivamente.

Outro fator importante observado é que a reversão do fluxo não parece afetar a homogeneização. Para amostras de volume maior, como 100 e 200 μL o tempo e a distância para a homogeneização são maiores quando se reverte o fluxo se comparado com os valores obtidos quando se mantém o fluxo em uma só direção. Contudo, para volumes menores como 50 μL, os valores são semelhantes. Isto indica que o problema está relacionado com a posição do injetor e não com o fato de o fluxo ser invertido ou não. Por exemplo, para uma amostra cujo volume é 200 μL em um tubo de 0,8 mm, o detector deverá ser posicionado a 160 cm do ponto de injeção. Se a homogeneização não se completar neste espaço a amostra terá que retornar até o ponto de injeção e seguir, logo após, para o detector, completando assim 480 cm, quando talvez 200 cm fosse suficiente, se o fluxo fosse mantido em uma só direção. Para os volumes menores do monossegmento esse efeito é menos pronunciado já que o caminho extra, caso a amostra necessite percorrê-lo, é menor. Desta forma, não se pode concluir se a inversão do fluxo é melhor ou não para a homogeneização da amostra. Contudo se o volume utilizado for da ordem de 50 μL é recomendável utilizar a configuração onde o fluxo é revertido, pois assim se reduz o espaço extra que a amostra tem de percorrer após a injeção.

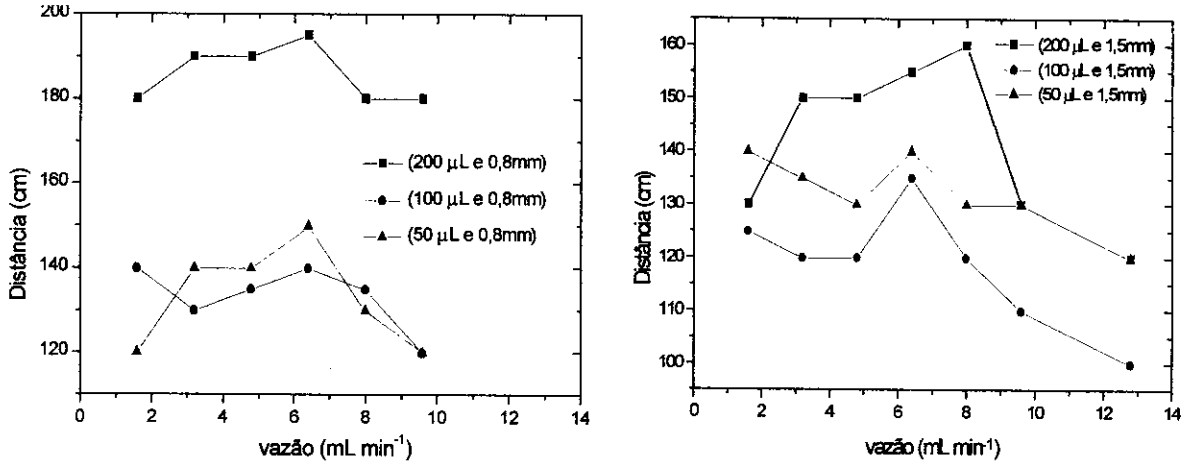


Figura III.3. Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão. O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual ao volume da amostra, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção.

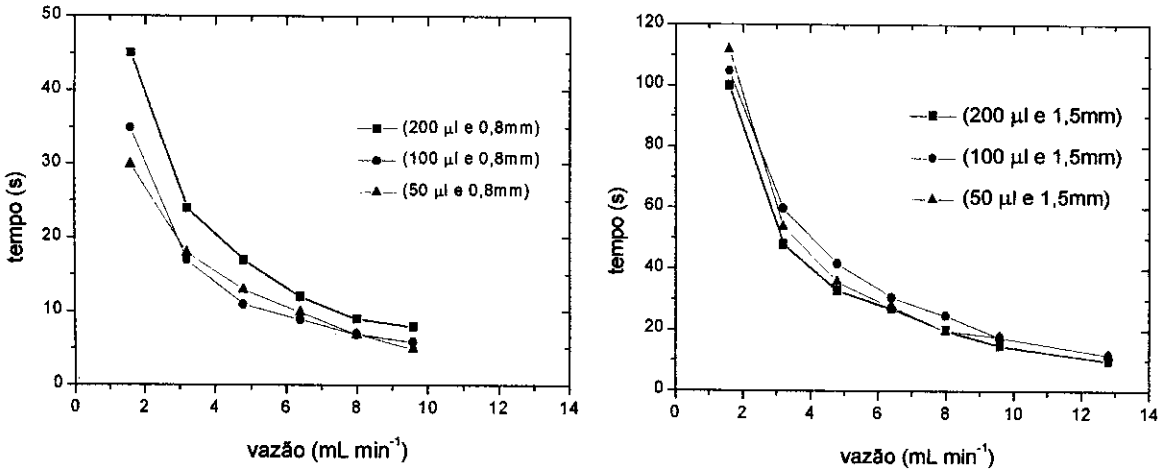


Figura III.4. Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual ao volume da amostra.

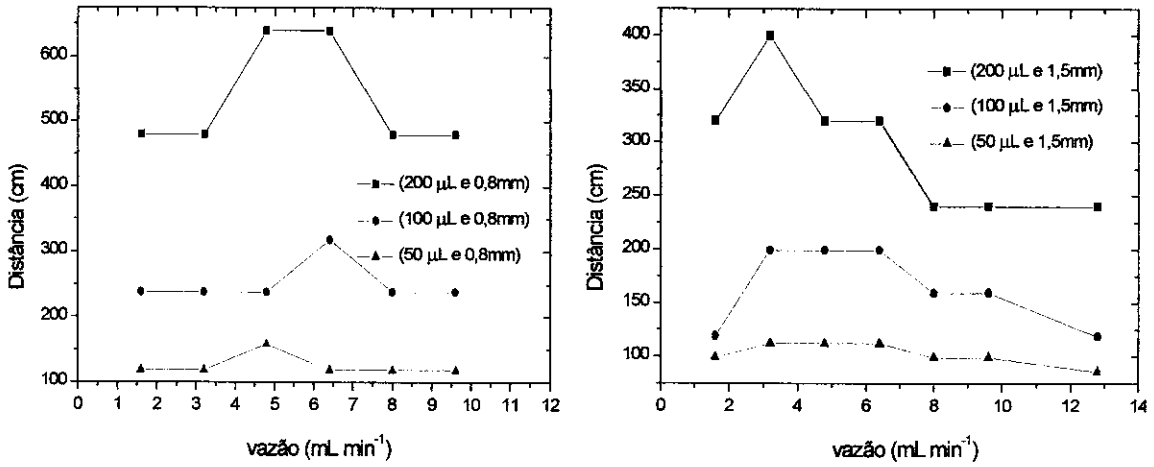


Figura III.5. Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão. O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual ao volume da amostra, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra. A distância se refere a soma das distâncias percorridas a cada ciclo

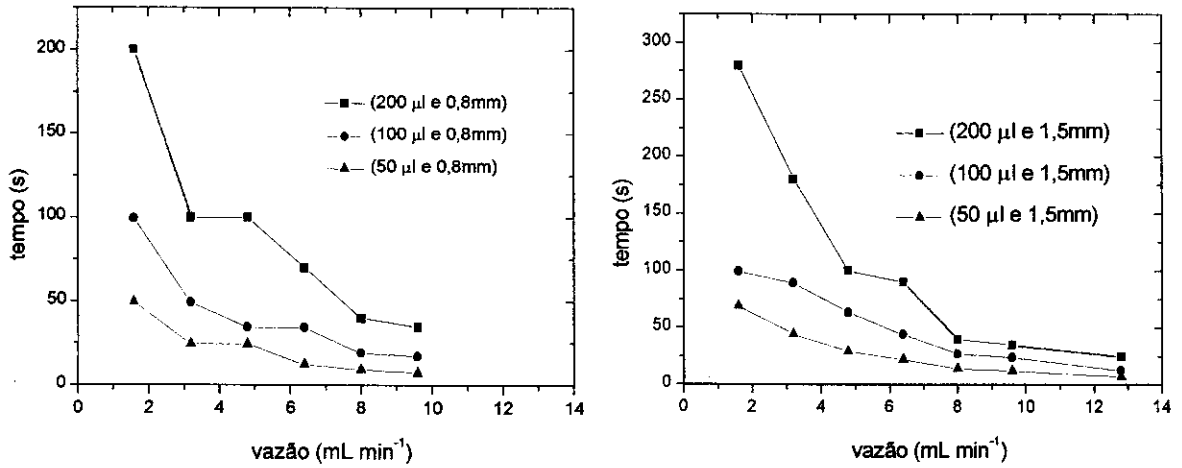


Figura III.6. Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual ao da amostra, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra.

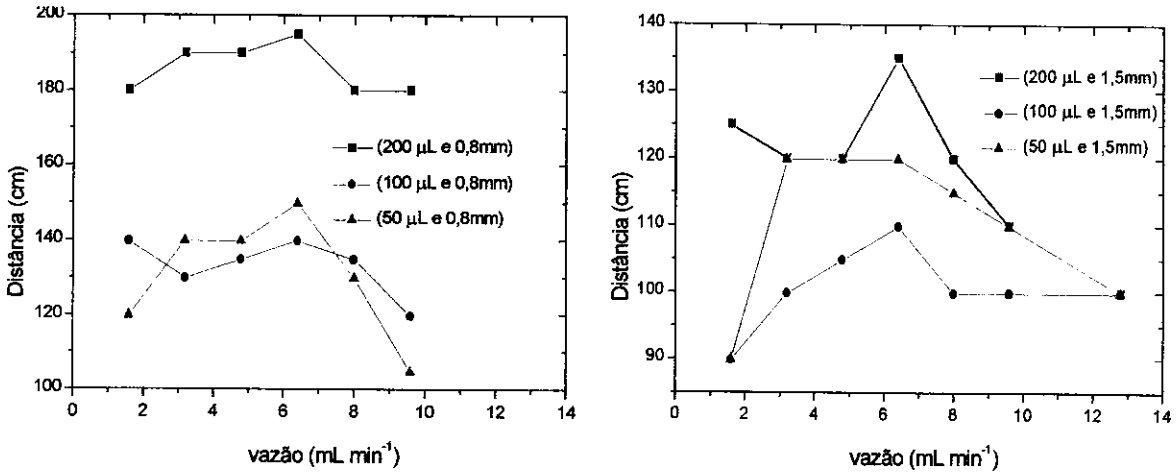


Figura III.7. Variação da distância de homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão . O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual a 5 µL, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção.

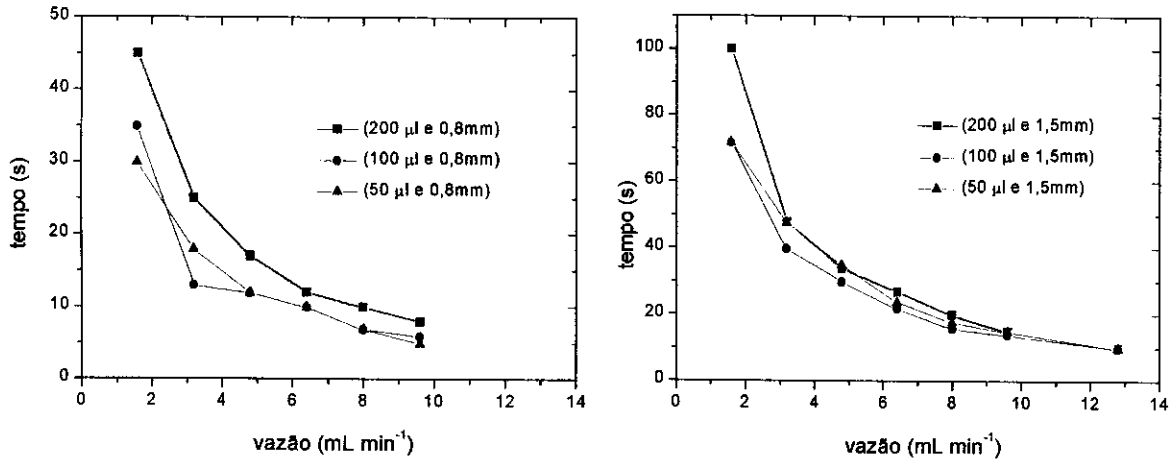


Figura III.8. Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do $KMnO_4$ adicionado 5µL, e a distância se refere à posição do detector em relação ao ponto de injeção.

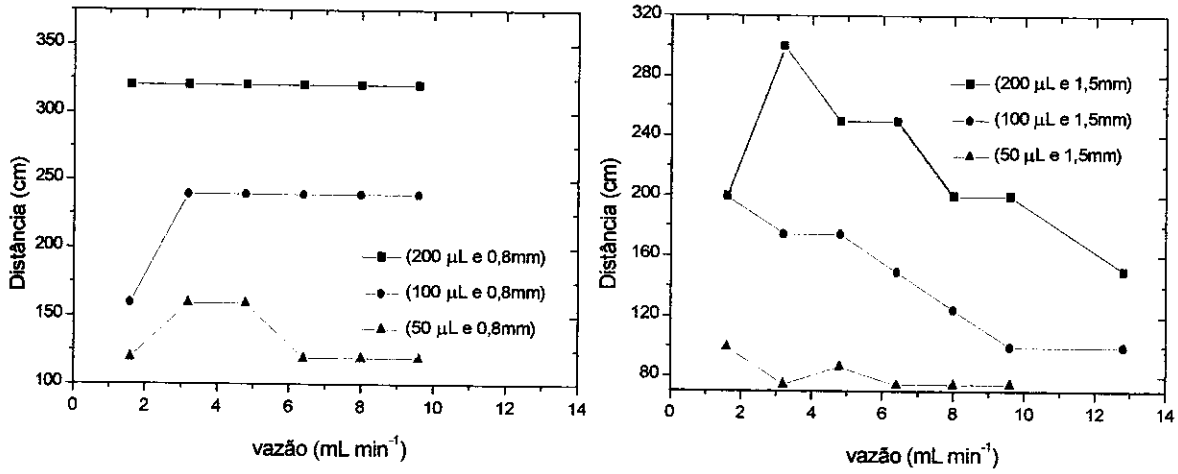


Figura III.9. Variação da distância necessária para a homogeneização em relação ao volume da amostra, do diâmetro do tubo e da vazão. O volume do $KMnO_4$ adicionado é igual 5 µL, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra. A distância se refere a soma das distâncias percorridas a cada ciclo.

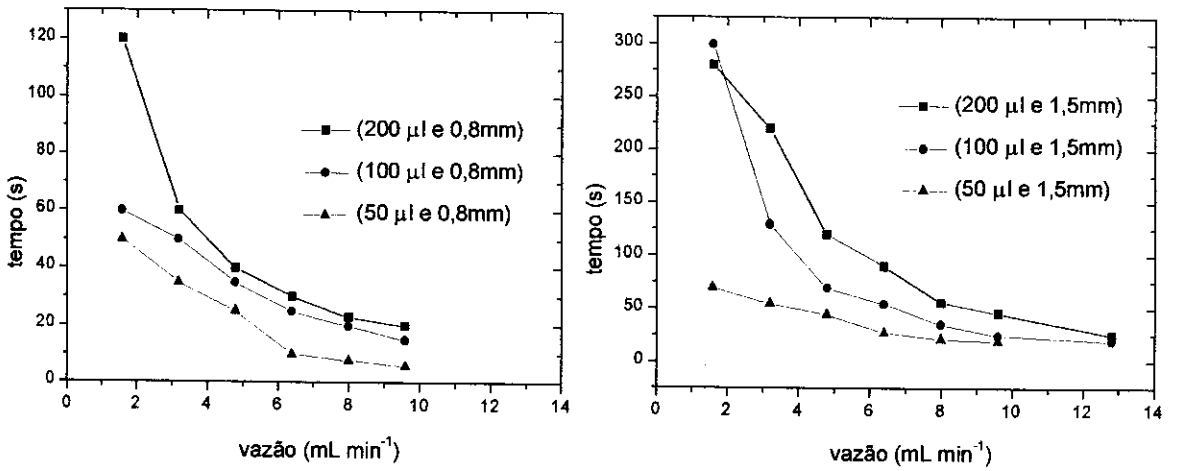


Figura III.10. Tempo necessário para a homogeneização do segmento em relação a vazão, volume da amostra e diâmetro do tubo. O volume do $KMnO_4$ adicionado 5µL, e a distância do detector em relação ao ponto de injeção é fixa e depende do volume de cada amostra.

Os estudos deixaram claro que quanto menor o volume da amostra e menor o diâmetro, mais rapidamente se processa a sua homogeneização, contudo, é preciso lembrar que nem sempre é possível a utilização de tubos com diâmetro de 0,8 mm e volumes de amostra com 50 μL ou menor. No caso da titulação espectrofotométrica, se a detecção é realizada perpendicularmente ao tubo, este deverá possuir um diâmetro mínimo que permita um caminho ótico suficiente para se obter uma sensibilidade adequada. Por outro lado, volumes pequenos, em tubos com diâmetro de 1,5 mm, significam um segmento com comprimento reduzido, o que pode dificultar sua localização no interior do tubo e prejudicar a adição de reagentes e a detecção da amostra.

Foram realizados testes para avaliar quais seriam as implicações de se utilizar tubos de vidro, contudo os resultados iniciais indicaram que este material não seria adequado, pois o segmento se rompe em vazões baixas. Além disso, um filme de amostra se forma sobre a parede do tubo, o que impossibilitaria uma titulação baseada no volume fixo e conhecido da amostra, sem um processo de calibração mais elaborado.

Tubos de polietileno não poderiam ser utilizados em determinadas titulações, por exemplo, permanganométricas, devido à oxidação da parede, nem em titulações de soluções orgânicas, devido à degradação do tubo, desta forma optou-se por não utilizá-los, pois se deseja um sistema com o máximo de robustez.

III.3. Conclusões Parciais

Os resultados obtidos nos estudos de homogeneização indicam que a vazão não atua significativamente na homogeneização do monossegmento e que a distância necessária para a homogeneização é praticamente constante. Quanto menor o diâmetro do tubo e menor o volume da amostra mais rapidamente se processa a homogeneização do segmento, desta forma, se o sistema permitir, o ideal é se trabalhar com volumes em torno de 50 μL em tubos com diâmetro de 0,8 mm. Contudo, é importante lembrar que nem todo sistema permite esta configuração. A inversão do sentido do transporte do segmento não afeta de maneira significativa a homogeneização e, desta forma, pode–se optar por uma configuração onde o caminho até o detector seja o menor possível.

Como era esperado, o aumento da viscosidade e a diminuição da tensão superficial contribuem de forma praticamente linear para a diminuição da vazão na qual ocorre ruptura do monossegmento.

Capítulo IV

Titulações Volumétricas

IV.1. Introdução

IV.1.1. Detecção Fotométrica

A detecção espectrofotométrica é sem dúvida a mais utilizada em sistemas de fluxo, inclusive em MSFA, seja nos primeiros sistemas propostos,[1-5] seja nos trabalhos mais recentes.[6-9] E os sistemas de titulação acompanham esta tendência.[10-14] Isso se deve, provavelmente, às facilidades para a adaptação dessa forma de detecção nesses sistemas. A utilização de fotômetros simples torna o sistema fácil de ser construído e de baixo custo.

A utilização de LEDs (diodos emissores de luz) em análises químicas,[15] a partir da década de 70, permitiu que fotômetros muito simples fossem construídos principalmente para análise de pequenos volumes de amostra e em caminhos ópticos da ordem de milímetros, adaptando-se perfeitamente para detecção em sistemas de fluxo. Células de detecção simples que utilizam o próprio tubo como caminho óptico podem ser facilmente construídas utilizando um fotodiodo por exemplo, como detector.

O fato de não ser necessária de uma célula de detecção apresenta várias vantagens em sistema de fluxo, especialmente em sistema de fluxo monossegmentado. Não existem problemas com volume morto e não há riscos de ruptura de monossegmento da amostra ou do segmento de fase orgânica, neste último caso quando extração líquido-líquido estiver sendo utilizada.

Caso o tubo não seja apropriado para a detecção, existem células comerciais especiais para fluxo com os mais diversos caminhos ópticos.

IV.1.2. Detecção Potenciométrica utilizando Eletrodo Tubular de Membrana Cristalina

Como foi discutido anteriormente, a detecção espectrofotométrica ou fotométrica é sem dúvida a mais utilizada em sistemas de fluxo. Contudo, a crescente necessidade de desenvolvimentos de novos métodos em sistemas de fluxo gerou a necessidade de novas formas de detecção, destacando-se entre elas a detecção potenciométrica.[16]

A maior dificuldade de se adaptar um detector potenciométrico a um sistema de fluxo causou uma certa resistência para sua utilização em um primeiro momento. Mas a partir da década de oitenta houve um crescimento muito significativo dessa forma de detecção em tais sistemas, observando-se um salto de menos de 5 publicações anuais para mais de trinta na década de noventa.[11]

Para serem inseridos em um sistema de fluxo, os eletrodos devem apresentar algumas características essenciais, entre elas as mais importantes são: resposta rápida, baixo ruído, repetibilidade, facilidade de acoplamento com o sistema de fluxo, o que implica, normalmente, em um pequeno tamanho.

Nos primeiros trabalhos envolvendo a detecção potenciométrica em fluxo, realizados por Ruzika e colaboradores, a forma de inserção do eletrodo em fluxo foi a chamada configuração em cascata, onde o fluxo passa tangencialmente pelo eletrodo indicador, e o eletrodo de referência é colocado em um recipiente fora do fluxo. A grande dificuldade enfrentada aqui é a perda de contato elétrico entre o eletrodo de referência e o indicador.[17]

Desde então, diversas configurações foram avaliadas com o intuito de minimizar os problemas mais freqüentes desta forma de detecção. Seguindo os arranjos em cascata, surgiram as células denominadas de "flow-trough caps" na qual apenas a parte sensível do eletrodo é inserida em fluxo, e cuja principal desvantagem é o volume morto que varia de acordo com a célula construída, podendo chegar a mais de 1 mL.[18]

Para tentar diminuir o volume morto iniciou-se trabalhos com as células em "sandwich", onde duas peças, em geral de acrílico, são justapostas de maneira que em uma se encontra a parte sensora dos eletrodos e na outra se encontra a cavidade que conduz o fluxo. O grande problema aqui é o ruído gerado pela forma da célula, o que praticamente invibializa o seu uso.[19]

Sistemas mais simples, que utilizam apenas um fio como eletrodo, foram utilizados na tentativa de simplificar o sistema. Em geral, o fio é recoberto com uma camada de halogeneto de prata e sulfetos e sua grande vantagem é a sua fácil confecção, contudo estes eletrodos apresentam baixa seletividade e, portanto, têm uso restrito.[20]

Uma outra forma muito importante de inserção do eletrodo em fluxo ocorre com a denominada configuração "wall-jet", onde um filme da solução molha toda a superfície ativa de um eletrodo convencional. As principais vantagens são a facilidade de construção e pequeno volume morto, contudo, devido à configuração, o fluxo hidrodinâmico da amostra é perturbado na formação do filme.[21]

Os eletrodos que mais têm crescido em número e que apresentam as maiores vantagens para a detecção em fluxo são os eletrodos tubulares. Neste tipo de eletrodo em forma de cilindro, é aberto um orifício, em geral, do diâmetro do tubo condutor, que atravessa perpendicularmente a membrana sensora, estabele-cendo-se assim o contato com a solução, como pode ser visualizado na Figura IV.1. Essa configuração estabelece algumas vantagens em relação aos eletrodos descritos anteriormente, pois o volume morto é mínimo ou inexistente e a possibilidade de retenção ou formação de bolhas é mínima.[22]

A construção de um eletrodo tubular de membrana de fase sólida é simples: a membrana sensora, constituída pela substância ativa misturada a uma pasta de carbono, é prensada para se obter uma pastilha, a qual é inserida em um pequeno disco de acrílico: o contato elétrico é realizado com um fio, o qual é colado à membrana por adesivo condutor. Posteriormente, o disco é furado para a passagem do fluído.

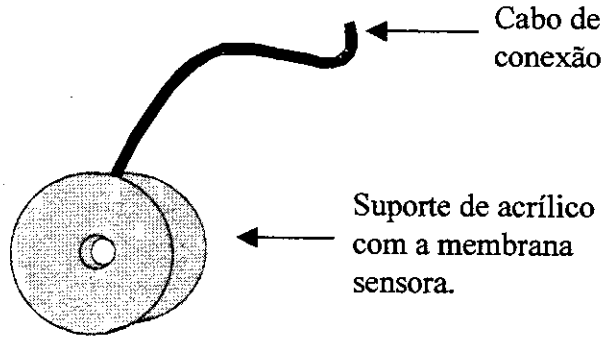


Figura IV.1. Representação esquemática de um eletrodo tubular de íon seletivo de membrana sólida.

Quando se trata de sistemas de fluxo monossementado os problemas para adaptar um eletrodo ao sistema tornam ainda maiores, pois as bolhas passam a ser um fator muito importante a ser considerado. Neste caso, o eletrodo também deve estabilizar-se rapidamente após a passagem da bolha ou após entrar em contato com o líquido. A geometria da célula deve impedir a retenção de bolhas, as quais estão continuamente passando pelo sistema.

Apesar destas dificuldades alguns autores mostraram que é possível a utilização de detecção potenciométrica em sistemas monossegmentados. Gonzarolle e colaboradores utilizaram um eletrodo de vidro com dupla junção, usado em medidas convencionais de pH, em uma célula adaptada de fluxo para realizar a detecção potenciométrica com configuração "wall–jet".[23] Borges e colaboradores e Martinelli e colaboradores utilizaram um eletrodo tubular seletivo para íons hidro-gênio sem solução de referência interna, tornando o sistema de detecção mais simples.[24 e25]

No caso deste trabalho, o fato de se movimentar o segmento de forma repetitiva fazendo com que a amostra passe diversas vezes pelo detector gera uma dificuldade ainda maior na construção de uma célula de detecção potenciométrica. A principal preocupação aqui é de não haver rompimento do segmento durante a sua movimentação. A célula não deve ter um volume morto muito elevado, pois isto

levaria à necessidade de um grande volume de amostra, dificultando assim a sua homogeneização.

IV.1.3. Titulação de Karl Fischer

Karl Fischer, em 1935, propôs um reagente que possibilitou a determinação de pequenas quantidades de água em diversos tipos de amostras. O processo pode ser resumido como a ação de dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo numa mistura que contém uma base (B) e um álcool (R-OH). Acredita-se que a reação ocorra em duas etapas, como representado abaixo, onde uma molécula de iodo é consumida para cada molécula de água presente.

$$B \cdot I_2 + B \cdot SO_2 + B + H_2O \longrightarrow 2BH^+I^- + {}^+B{-}SO_3^-$$

$${}^+B{-}SO_3^- + ROH \longrightarrow BH^+ROSO_3^-$$

Devido a toxicidade e instabilidade dos reagentes originais, geralmente, o metanol e a piridina são substituídos por substâncias mais estáveis e menos nocivas. Em vez da piridina são utilizadas outras bases como imidazol ou dietanolamina. Essas substâncias variam de acordo com o fabricante dos reagentes e das aplicações.

A titulação de Karl Fischer talvez seja, hoje, a titulação realizada em maior escala, principalmente devido a necessidade de monitoramento de umidade, uma vez que esse parâmetro é utilizado para o controle de qualidade e caracterização de inúmeros materiais. Uma grande quantidade de aparelhos automáticos ou mecanizados e reagentes são comercializados para realizar a determinação de H_2O em amostras sólidas ou líquidas através da titulação de Karl Fischer.

A adição de titulante pode se dar por meio volumétrico e, neste caso, a solução possui I_2, ou através de geração coulométrica, onde I^- presente em solução é convertido em I_2 em um eletrodo de platina.

Nos sistemas em fluxo, são mais comuns as determinações diretas, utilizando reagentes de Karl Fischer e realizando detecção potenciométrica e fotométrica, no qual é necessária a construção de curva analítica para se obter a concentração de H_2O na amostra. Poucos autores se referem a estes processos com sendo titulométricos.

Após a sua introdução em 1980, as titulações de Karl Fischer em sistema FIA foram alvo de diversos trabalhos, com variações principalmente na configuração do sistema e na forma de detecção.[26-32] A detecção espectrofotométrica é a mais utilizada, talvez pela sua simplicidade. [26, 29, 30 e 32] Também são comuns as detecções potenciométrica com corrente nula utilizando dois eletrodos de platina e eletrodo seletivo para iodeto,[20, 22 e 16] a amperométrica e a biamperométrica.[22 e 11]

Independente das vantagens e desvantagens de cada sistema, todos eles apresentam a impossibilidade da utilização da relação direta entre a corrente aplicada para geração do titulante e a concentração do analito. Devido à dispersão da amostra em fluxo, a curva analítica se torna indispensável nos sistemas descritos.

Dakaskev e Dimitrova,[33] em 2000, propuseram um método de titulação coulométrico em fluxo no qual a amostra é transportada por ar. A amostra passa pela célula de titulação onde o titulante é gerado, em seguida é transportada até o detector e, neste caminho ocorre a homogeneização. O sistema foi utilizado na titulação de anilina e ácido clorídrico com brometo e hidróxido respectivamente, ambos gerados coulometricamente.

Neste caso, apesar do volume ser fixo e haver uma relação direta entre a concentração do titulante e a concentração da amostra, esta é descartada após a geração do titulante. A curva de titulação é construída com várias injeções da amostra, tornado o processo mais trabalhoso, dispendioso e suscetível a erros.

Apesar da geração coulométrica de titulante apresentar vantagens em relação a adição volumétrica, no que diz respeito a facilidade de automação, essa última pode ser bastante útil para titulações onde o teor de água é elevado, o que consumiria muito tempo de geração coulométrica para se alcançar o ponto final.

IV.2. Parte Experimental

IV.2.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.) e a água utilizada nas diluições foi previamente destilada e desionizada apresentando resistividade maior que 18,2 MΩ cm^{-1}(sistema de desionização Milli-Q Plus Ultra Pure Water System – Millipore).

Para os testes prévios de viabilidade de construção de um sistema de titulação empregando detecção espectrofotométrica, preparou-se soluções de HCl, CH_3COOH e NaOH na concentração de 0,10 mol L^{-1}, esta última foi padronizada com biftalato de sódio. Fenolftaleína foi empregada como indicador do ponto final.

Para as titulações ácido-base foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 0,0025; 0,0100 e 0,1000 mol L^{-1}, padronizadas com biftalato de potássio seco em estufa por duas horas.

Para obter curvas completas de titulação utilizou-se soluções de Fe(II) 8,546 x 10^{-3}, 4,274 x 10^{-3} e 2,137 x 10^{-3} mol L^{-1} em H_2SO_4 1,8 mol L^{-1} sendo o titulante uma solução de $KMnO_4$, 1,920 x 10^{-3} mol L^{-1}.

Para a determinação das amostras comerciais de H_2O_2 foi utilizada uma solução de $KMnO_4$, 1,920 x 10^{-3} mol L^{-1} padronizada com oxalato de sódio. As amostras foram diluídas 250 vezes em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}.

Para as titulações volumétricas com detecção potenciométrica utilizou-se solução estoque 0,1000 mol L^{-1} de Ag^{+}, preparada a partir da pesagem e dissolução do sal de $AgNO_3$ e protegida da luz em frasco escuro. Soluções mais diluídas foram preparadas pela diluição da solução estoque. Soluções de cloreto foram preparadas pela diluição de uma solução estoque de 0,1000 mol L^{-1} de cloreto de sódio, preparada a partir da pesagem e diluição do sal. Uma solução de 10% (m/v) de nitrato de potássio foi empregada na lavagem do sistema após cada titulação.

Soluções parenterais e bebidas de reposição eletrolítica foram compradas em comércio local e diluídas em balão volumétrico de 100 mL de forma a se obter concentrações em torno de $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de Cl^{-}.

As soluções de etanol e metanol para as titulações de Karl Fisher foram secas com peneira molecular ativada (4A, Carlo Erba), quando era necessário garantir a ausência de água.

A ativação da peneira molecular foi realizada a 500 °C por 4 horas, sendo posteriormente resfriada em dessecador a vácuo e imediatamente utilizada. Nos frascos contendo um litro de metanol ou etanol foram colocados aproximadamente 200 g de peneira ativada e somente após um período de 24 horas é que os solventes foram utilizados.

A entrada de ar em todos os frascos, tanto de amostra quanto de titulante, foi protegida com sílica gel azul para impedir a entrada de umidade ambiente.

Como titulante utilizou-se uma solução para titulação volumétrica de Karl Fisher (Aquastar, Combititrant 5), cada 1 mL desta solução equivale a 5 mg de H_2O.

Metanol seco foi utilizado como diluente para as amostras mais concentradas. Amostras sintéticas foram obtidas adicionando-se água ao etanol seco.

Para fins de comparação com o sistema proposto, as amostras comerciais foram tituladas em um aparelho comercial (Orion AF8) utilizando-se a mesma solução titulante empregada para a titulação no sistema proposto.

IV.2.2. Sistema de Fluxo

Na determinação do volume das alças de amostra e de reagentes do injetor proporcional, procede-se com o preenchimento destas alças com água deionizada e posterior recolhimento deste volume em frasco com tampa para a pesagem, sendo realizadas dez injeções para cada pesagem e seis pesagens para cada determinação.

No sistema de injeção de titulante, para a calibração do volume liberado pela seringa em função do número de passos executado pelo motor, procede-se de maneira semelhante à descrita anteriormente: a seringa foi preenchida com água desionizada e um número de passos foi executado, a água liberada pela seringa foi recolhida em um frasco para pesagem, para cada pesagem foram recolhidas dez injeções consecutivamente e para cada determinação foram realizadas 6 pesagens.

A temperatura ambiente foi sempre tomada durante as pesagens para a conversão da massa de água em volume empregando-se a sua densidade.

Para que a titulação de Karl Fischer pudesse ser realizada sem a interferência da umidade ambiente, todos os possíveis locais de contato da amostra e do titulante com a umidade atmosférica foram protegidos com sílica gel azul, da mesma forma como nos sistemas comerciais. Dessa forma, todo o ar ambiente que entra no sistema de fluxo e nos frascos de amostra e titulante passa antes por uma coluna de secagem composta por sílica gel azul, a qual é renovada periodicamente, Figura IV.2.

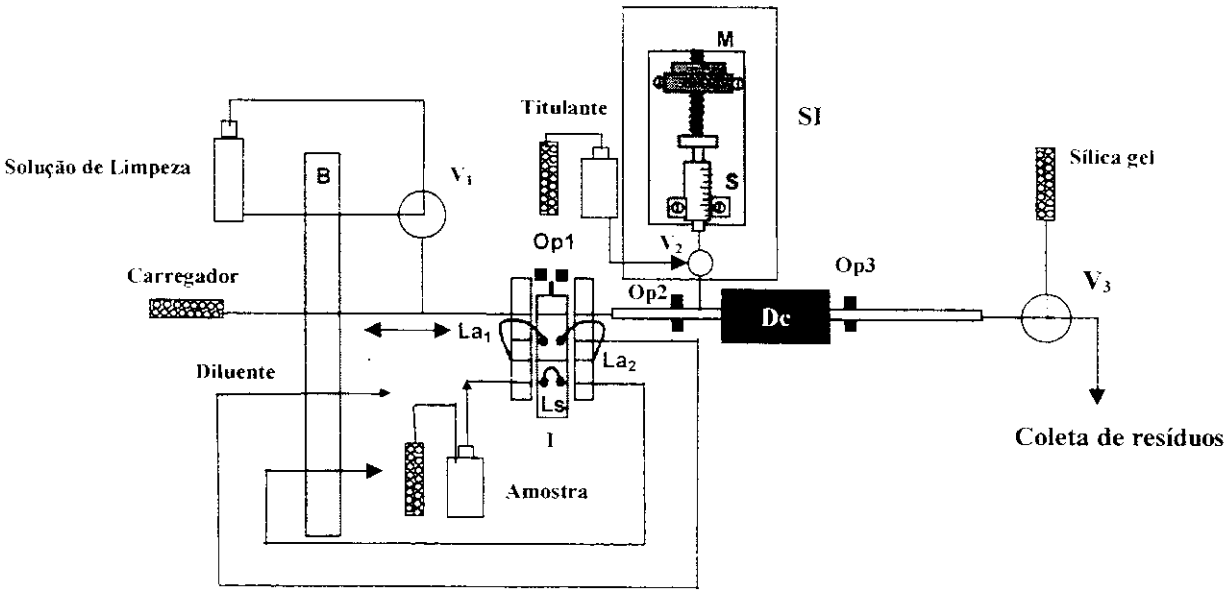


Figura IV.2.Diagrama esquemático do sistema de fluxo construído para titulação de Karl Fisher, mostrando como o sistema foi protegido para evitar a contaminação com a umidade ambiente; B, bomba peristáltica; I, injetor; Ls, alça de amostragem; La_1 e La_2 alças para adição de diluente quando necessário; SI, sistema de injeção; M, motor de passos; S, seringa; O_1 – O_3, chaves ópticas; V_1 – V_3, válvulas solenóides de três vias; Dc célula de detecção.

IV.3. Resultados e Discussão

IV.3.1. Titulação com Detecção Fotométrica

O sistema proposto foi avaliado através de titulações ácido-base e de óxido redução, com detecção espectrofotométrica. As titulações ácido-base foram realizadas apenas para testar o sistema quanto ao algoritmo de aproximação sucessivas. Testes de repetibilidade e obtenção da curva completa de titulação foram realizadas titulando-se Fe(II) com $KMnO_4$ em meio de ácido sulfúrico. Finalmente, a validação do sistema foi realizada com a titulação permanganométrica de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de água oxigenada.

Utilizou-se tubo de teflon de 1,5 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento e volume de amostra de 150 μL, que permitem trabalhar a uma vazão de 6,5 mL min^{-1}. É importante salientar, em relação a homogenização, que por ocorrer uma reação entre o titulante e a amostra , este comprimento foi suficiente para que a reação se completasse até o final do percurso entre o ponto de adição do titulante e o detector. Isso ocorreu mesmo nas proximidades do ponto final onde, assim como em titulações manuais, a cor do indicador persiste por um tempo maior em vista das baixas concentrações do titulado e titulante.

IV.3.1.1. Titulação ácido-base

As titulações ácido base foram realizadas utilizado-se o algoritmo matemático das aproximações sucessivas descrito no Capítulo II, com um máximo de oito passos para a aproximação, volume de amostra de 146,5 ± 0,5 μL

e vazão de 6,5 mL min^{-1}. A concentração das soluções de NaOH utilizadas nas titulações são sempre próximas as da amostra. Para se avaliar o sistema foi realizada a determinação de um ácido fraco (ácido acético) e de um ácido forte (ácido clorídrico) em amostras sintéticas. Por meio das Tabelas IV.1 e IV.2 podemos observar a boa concordância entre os valores obtidos com a titulação manual e com o sistema proposto. Não se observou diferença significativa, com grau de confiança de 95%, entre os resultados obtidos com o método proposto e o tradicional.

Tabela IV.1. Resultados obtidos com a titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio.

Amostra (mol L^{-1})	Titulação em fluxo Monossegmentado (mol L^{-1})	Titulação manual (mol L^{-1})	Diferença Relativa (%)*
0,0025	$(2,57 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(2,53 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	1,5 %
0,0100	$(1,217 \pm 0,015) \times 10^{-2}$	$(1,221 \pm 0,020) \times 10^{-2}$	0,3 %
0,1000	$(1,063 \pm 0,003) \times 10^{-1}$	$(1,070 \pm 0,0030) \times 10^{-1}$	0,5 %

*Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

Tabela IV.2. Resultados obtidos com a titulação de ácido acético com hidróxido de sódio.

Amostra (mol L^{-1})	Titulação em fluxo monossegmentado (mol L^{-1})	Titulação manual (mol L^{-1})	Diferença Relativa (%)*
0,0025	$(2,23 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(2,22 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	0,5%
0,0100	$(1,143 \pm 0,010) \times 10^{-2}$	$(1,130 \pm 0,020) \times 10^{-2}$	1,1 %
0,1000	$(1,006 \pm 0,002) \times 10^{-1}$	$(1,000 \pm 0,002) \times 10^{-1}$	0,6 %

*Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

IV.3.1.2. Titulação Permanganométrica de Fe(II) e H_2O_2

Para avaliar o sistema de titulação desenvolvido com reações de óxido-redução, foram tituladas amostras de Fe(II). Seis amostras foram tituladas e o

desvio padrão relativo entre as medidas foi de 0,54% mostrando boa precisão do sistema como mostra a Tabela IV. 3. Para estimar o ponto final utilizou-se 5 aproximações sucessivas no máximo. Depois de estimado o ponto final, a titulação é realizada obtendo-se 3 pontos antes do ponto final e três pontos após. O intercepto das duas curvas, geradas através da regressão linear dos pontos obtidos, fornece o ponto final.

A Figura IV.3 mostra o perfil das curvas titulométricas completas obtidas na titulação de FE(II) com $KmnO_4$.

Tabela IV.3. Resultados obtidos com a titulação Fe(II) com $KMnO_4$.

Amostra	[Fe(II)] (mol L^{-1}) Titulação em fluxo monossegmentado	Média e desvio padrão (mol L^{-1})	Desvio padrão relativo (%)	[Fe(II)] (mol L^{-1}) Titulação manual	Diferença Relativa (%)
1	0,0185				
2	0,0183				
3	0,0185				
4	0,0185	0,0184 ± 0,0001	0,54%	0,0182 ± 0,0001	1,0
5	0,0183				
6	0,0184				

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

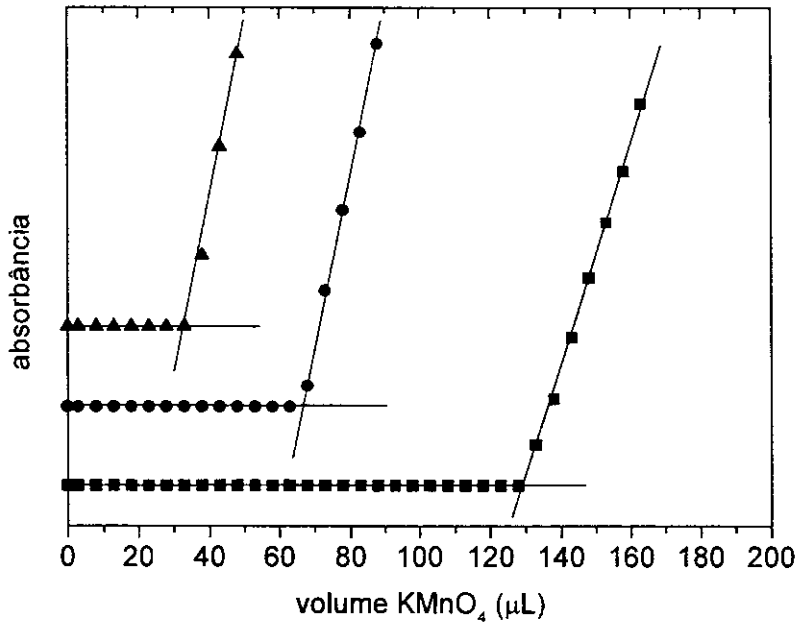


Figura IV.3. Curvas de titulação completas de Fe(II) em solução de H_2SO_4 1,8 mol L^{-1}, 8,546 x 10^{-3} (■); 4,274 x 10^{-3} (●) e, 2,137 x 10^{-3} mol L-1 (▲). Titulante: $KMnO_4$, 1,920 x 10^{-3} mol L^{-}

[1]. Volume da amostra (146,0 ± 0,5) μL, vazão de 6,5 mL min^{-1}. Para melhor visualização as curvas de titulação foram deslocadas no eixo da absorbância.

A possibilidade de aplicação em rotina do sistema proposto foi verificada através da titulação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de água oxigenada. Os resultados obtidos estão expressos em porcentagem massa-volume e as amostras indicadas com asterisco apresentam viscosidade elevada resultando numa suspensão (água oxigenada cremosa). Os resultados expressos na Tabela IV.4 indicam uma boa exatidão das titulações realizadas com o sistema proposto comparado com os obtidos na titulação manual, a média do erro relativo foi de 0,8%. Não se observou diferença significativa, com grau de confiança de 95%, entre os resultados obtidos com o método proposto e o tradicional.

Tabela IV.4.Resultados obtidos com a titulação de peróxido em amostras comerciais de água oxigenada, com $KMnO_4$. Cada valor corresponde a média de medidas em triplicata

Amostra	H_2O_2 (%, m/v) Manual	H_2O_2 (%, m/v) Titulação em fluxo monossegmentado	Diferença relativa (%)*
1 (10 Vol.)	2,878 ± 0,003	2,854 ± 0,007	0,6
2 (10 Vol.)	2,660 ± 0,007	2,621 ± 0,010	1,4
3 (10 Vol.)	3,101 ± 0,007	3,075 ± 0,014	0,8
4 (15 Vol.)	4,103 ± 0,011	4,083 ± 0,015	0,5
5 (20 Vol.)**	5,688 ± 0,010	5,660 ± 0,007	0,5
6 (30 Vol.)**	8,305 ± 0,051	8,240 ± 0,020	0,9

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

** Solução viscosa

IV.3.2. Titulação Potenciométrica

Diferente do primeiro sistema, que foi utilizado para titulação com detecção fotométrica, este, construído para titulações potenciométricas, foi projetado para que o monossegmento da amostra não perdesse o contato com a célula de

detecção. Isto porque é necessário que haja contato elétrico permanente entre o eletrodo indicador e o de referência, caso isto não ocorra o potencial lido perde a precisão e o ponto final não pode ser determinado. Desta forma, utilizou-se uma célula onde os eletrodos de referência e indicador pudessem ser instalados o mais próximo possível um do outro. Duas chaves ópticas foram posicionadas, uma de cada lado da célula, assim, uma vez que a amostra fosse injetada ela iria permanecer se movimentando entre as duas chaves óticas, quando houvesse a necessidade de homogeneização. Esta configuração contribui para a miniaturização do sistema e deve fornecer bons resultados mesmo para o uso de detecção espectrofotométrica.

Como os estudos realizados anteriormente mostraram que a inversão no sentido de movimentação do segmento não afeta a homogeneização, a mesma foi realizada dentro de um percurso mais restrito, limitado pelos dois sensores ópticos. Isto impede que o segmento se desloque muito além do que o necessário para a sua homogeneização.

Para agilizar a titulação, as medidas foram realizadas com o sistema em movimento, uma vez que observou-se que isto não afeta o potencial lido. Da mesma forma, também as adições de titulante foram realizadas com o segmento em movimento, permitindo que a adição se processasse em um volume maior dentro do segmento, facilitando a homogeneização.

Uma outra alteração desse sistema é que ao invés de se fixar um número de ciclos para realizar a homogeneização, esta é verificada através da medida do potencial a cada ciclo. Este procedimento tem grande importância neste sistema onde a amostra está confinada em um espaço do tubo de comprimento reduzido, o que permite que o monitoramento seja periódico, ou seja, ocorre toda vez que o segmento de amostra passa pelo detector, evitando assim um problema que havia sido observado no primeiro sistema de titulação volumétrica. Como no início da titulação o titulante é consumido rapidamente e o tamanho do segmento é menor, é necessário um número de ciclos menor do que no estágio final da titulação, onde a variação do potencial é maior e o segmento possui um volume também maior

que no início, lembrado que quanto maior o segmento de amostra maior a dificuldade de homogeneização. Além de agilizar a titulação, este procedimento aumenta a robustez do sistema, uma vez que está se garantindo a homogeneização independentemente de outros fatores, selecionados para o procedimento de titulação, como número e volume dos incrementos.

No sistema monossegmentado a alternância entre fase gasosa e solução requer cuidados especiais, principalmente no que diz respeito aos eletrodos. Em relação a isto, este estudo demonstrou que os eletrodos tubulares facilitam muito a montagem de uma célula de detecção. Como nesse sistema há a alternância entre líquido e gás, a adequação de um eletrodo tradicional ao sistema de fluxo se torna muito difícil, uma vez que as células não devem apresentar espaços mortos onde bolhas possam se alojar ou possa haver estagnação de solução, o que poderia provocar a intercontaminação das amostras. O eletrodo deve ter uma velocidade de resposta alta, caso contrário seria necessário esperar muito tempo por uma estabilização do sinal após a passagem de uma bolha, o que comprometeria a velocidade analítica do sistema. Neste sentido, a maioria dos eletrodos tubulares não permitem o acúmulo de bolhas nem de solução e respondem rapidamente quando em contado com a solução do analito, mesmo com a passagem de bolhas.

O volume de amostra deve ser o menor possível, já que isto facilita a homogeneização, lembrando sempre que este volume deve ser suficiente para estabelecer contato entre o eletrodo indicador e o de referência. Neste caso, devido ao formato da célula o volume que atende a ambos os requisitos é o de 60 μL.

Um problema observado nesse sistema é a impossibilidade de se titular uma ampla faixa de concentração de cloreto, uma vez que em concentrações abaixo de 10^{-3} mol L^{-1} a variação de potencial é tão pequena que até mesmo a linearização por Gran fica comprometida. Por outro lado, em concentrações acima de 10^{-2} mol L^{-1} a quantidade de precipitado é muito grande e ocorre a multisegmentação da amostra.

As Figuras IV.4 e IV.5, exemplificam os dados gerados pelo algoritmo. A Figura IV.4 mostra o perfil de uma curva completa de titulação, onde os três primeiros pontos são utilizados no método de Gran e os demais obtidos pela adição ponto a ponto definida pelo algoritmo, enquanto a Figura IV.5 mostra a determinação do ponto final tanto pelo método de Gran quanto pelo da segunda derivada.

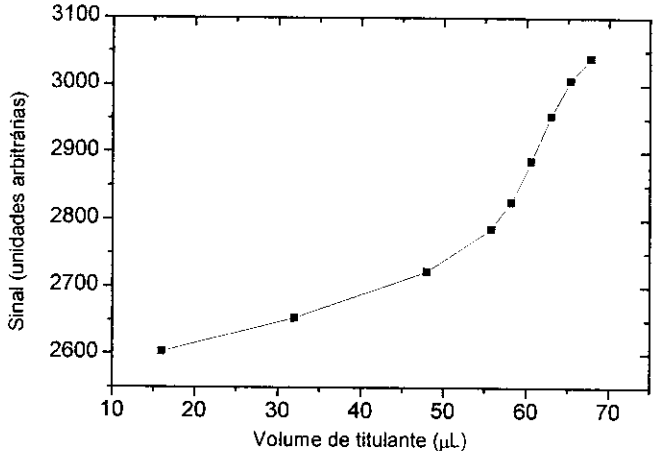


Figura IV.4. Perfil de uma curva de titulação de Cl^- (0,0010 mol L^{-1}) com $AgNO_3$ (0,0010 mol L^{-1}) obtida pelo método proposto. Os três primeiros pontos são utilizados na construção da curva linearizada pelo método de Gran e para estimar o ponto final

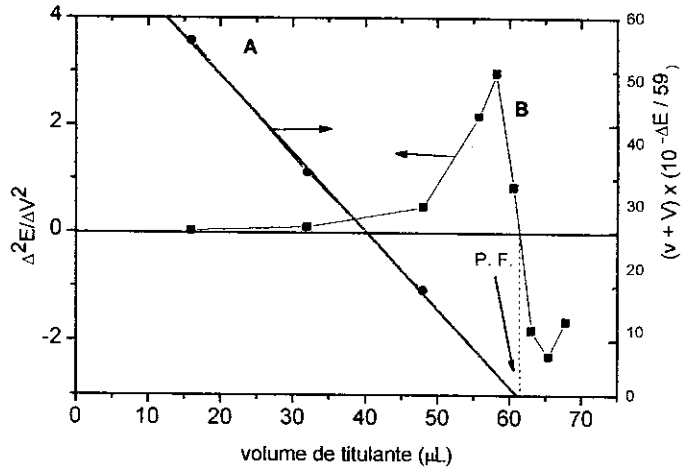


Figura IV.5. Linearização de Gran (A) e segunda derivada (B) da curva de titulação (Figura IV.3) obtida pelo método proposto. Os três primeiros pontos da curva da segunda derivada e os pontos da curva de Gran são obtidos dos três primeiros valores de potencial na titulação.

Tabela IV.5. Cálculo do ponto final pelo método de Gran. Titulação de 60,0 μL uma solução de NaCl com Ag NO_3 1,00 x 10^{-3} mol L^{-1}.

Estratégia	Gran (x 10^{-3} mol L^{-1})	Estimativa do desvio padrão (%) (n=5)	Diferença relativa (%)*
3 adições 75% do ponto final	1,177 ± 0,028	2,3	+ 1,3
3 adições 50% do ponto final	1,174 ± 0,044	3,7	+ 1,0
4 adições 50 % do ponto final	1,179 ± 0,044	3,7	+ 1,4

Método manual: (1,163 ± 0.007) x 10^{-3} mol L^{-1}
*Em relação ao método manual

Tabela IV.6. Cálculo do ponto final utilizando o método de Gran seguido da segunda derivada. Titulação de 60,0 μL uma solução de NaCl com Ag NO_3 1,00 x 10^{-3} mol L^{-1}.

Estratégia	Gran / 2ª derivada (x 10^{-3} mol L^{-1})	Estimativa do desvio padrão (%) (n=5)	Diferença relativa (%)*
3 adições 75% do ponto final	1,183 ± 0,018	1,6	+ 2,0
3 adições 50% do ponto final	1,177 ± 0,032	2,7	+ 1,3
4 adições 50 % do ponto final	1,170 ± 0,004	3,1	+ 0,6

Método manual: (1,163 ± 0,007) x 10^{-3} mol L^{-1}
* Em relação ao método manual

IV.3.2.2. Efeito do volume e do número de incrementos adicionados para a determinação do ponto final pela segunda derivada.

É de se esperar que quanto menor o volume dos incrementos em torno do ponto final, maior será a precisão e exatidão do método. Contudo, neste caso é preciso lembrar que o conjunto de injeção do titulante, seringa e motor de passos, possuem uma precisão constante na adição de aproximadamente 0,5μL,

independente do volume injetado. Portanto, é de se esperar que quando o volume adicionado se aproxima da ordem de grandeza da precisão do sistema os erros e desvios padrão aumentem. É exatamente o que se observa no estudo realizado para verificar o melhor volume dos incrementos para a determinação do ponto final utilizando a segunda derivada.

Inicialmente, com incrementos de 4,2 μL distribuídos em três adições, tanto o desvio padrão quanto o erro relativo são elevados. Atingem um mínimo com incrementos de 1,7 μL e 8 adições e começam a aumentar para volumes de adição próximos de 1 μL, que esta próximo da precisão do sistema de injeção.

Tabela IV.7. Efeito do volume da alíquota de titulante na precisão utilizando-se 2ª derivada. Titulação de 50,0 μL uma solução de NaCl com Ag NO_3 1,00 x 10^{-3} mol L^{-1} (10 replicatas).

Volume do incremento (μL)	Número de pontos	Gran / 2ª derivada (x 10^{-3} mol L^{-1})	rsd (%)	Desvio Relativo (%)*
4,2	3	1,001 ± 0,052	5,2	- 1,6
2,3	5	1,026 ± 0,024	2,4	+ 0,7
1,7	8	1,014 ± 0,019	1,9	- 0,5
1,3	10	1,028 ± 0,022	2,1	+ 1,0
0,9	15	1,004 ± 0,040	4,0	- 1,5

Método manual: (1.019 ± 0.011) x 10^{-3} mol L^{-1}
*Em relação ao método manual

IV.3.2.3 Determinação de cloreto em amostras comerciais de soluções parenterais e em repositores eletrolíticos.

Nessas determinações utilizou-se o algoritmo de linearização de Gran descrito no Capítulo II.1 para localização e previsão do ponto final.

Em ambos os tipos de amostra a concentração de cloreto é elevada contudo, a matriz, principalmente das soluções parentais, é suficientemente complexa para termos uma idéia do comportamento do sistema em análise de rotina.

Como podemos observar na Tabela IV.8, os resultados obtidos estão dentro do esperado para titulometria realizada em fluxo, apresentando boa exatidão e boa precisão. Não se observou diferença significativa, com grau de confiança de 95%, entre os resultados obtidos com o método proposto e o tradicional.

Cada amostra leva em média 1,5 minuto para ser titulada utilizando apenas o método de Gran e aproximadamente 5 minutos com adição de incrementos ao redor do ponto final e posterior determinação por meio da segunda derivada.

Para a análise de cada amostra procedeu-se tomando como base a concentração esperada para cada amostra, ou seja, aquela declarada pelo fabricante e as diluições foram efetuadas de modo que a concentração permanecesse no intervalo onde a titulações pudessem ser realizadas sem problemas. Para se determinar o valor dos incrementos iniciais para a construção da curva linearizada de Gran, partiu-se sempre de um valor que ficasse entre 50 e 75% do volume do ponto final. Nesse caso, o método de linearização perde sua vantagem de antecipar o ponto final da titulação, mas mantém a de realizar rapidamente a titulação com exatidão.

É importante lembrar que algumas amostras de solução parenteral são turvas e viscosas. A possibilidade de titular amostras com turbidez elevada é uma das grandes vantagens de titulações potenciométricas. A viscosidade não influenciou significativamente a estabilidade do segmento e a vazão da titulação foi mantida constante em 2,2 mL min^{-1}.

Tabela IV.8. Determinação de cloreto em soluções parenterais (PS) e em soluções eletrolíticas comerciais (EB) com Ag NO_3 1,002 x 10^{-3} mol L^{-1} (10 replicatas).

	Manual	Gran			Gran / 2ª derivada		
Amostra	**Cloreto (x 10^{-3} mol L^{-1})**	**Cloreto (x 10^{-3} mol L^{-1})**	**RSD (%)**	**Diferença relativa (%)**	**Cloreto (x 10^{-3} mol L^{-1})**	**RSD (%)**	**Diferença relativa (%)**
PS01	1,608 ± 0,003	1,595 ± 0,035	2,2	- 0,8	1,581 ± 0,027	1,7	- 1,6
PS02	1,538 ± 0,009	1,487 ± 0,045	3,1	- 3,3	1,495 ± 0,018	1,2	- 2,8
PS03	1,552 ± 0,013	1,536 ± 0,041	2,7	- 1,1	1,541 ± 0,029	1,9	- 0,8
PS04	1,075 ± 0,011	1,069 ± 0,024	2,3	- 0,6	1,083 ± 0,017	1,6	+ 0,5
PS05	0,957 ± 0,010	0,946 ± 0,013	1,3	- 1,1	0,940 ± 0,011	1,2	+ 1,8
EB1	1,185 ± 0,004	1,163 ± 0,019	1,6	- 1,8	1,181 ± 0,013	1,1	- 0,3
EB02	1,349 ± 0,004	1,356 ± 0,038	2,8	+ 0,5	1,371 ± 0,023	2,0	+ 1,7
EB03	0,996 ± 0,005	1,012 ± 0,023	2,2	+ 1,5	0,997 ± 0,027	2,7	+ 0,1
EB04	1,192 ± 0,007	1,180 ± 0,032	2,7	- 1,0	1,182 ± 0,026	2,2	- 0,8

IV.3.3. Titulação Volumétrica de Karl Fisher

IV.3.3.1. Titulante e Diluente

O procedimento titulométrico consistiu, em primeiro lugar, em injetar apenas o diluente (metanol), preenchendo tanto a alça de amostra quanto a alça do diluente, e titulá-lo para que fosse determinada a quantidade de água eventualmente presente. E em seguida, a amostra e o diluente eram injetados e o teor de água da amostra determinado considerando a contribuição do diluente.

Para a determinação da concentração do titulante titulava-se amostras sintéticas preparadas pela adição de água em metanol seco com peneira molecular ativada.

IV.3.3.2. Volume dos incrementos

O ponto final da titulação é obtido pela construção de uma curva analítica nas duas regiões lineares da curva de titulação, quando se constrói um gráfico do volume de titulante em função da intensidade da corrente gerada pela detecção biamperométrica, onde a intersecção dessas curvas fornece o valor do ponto final

O número de incrementos necessários para a construção da curva de titulação e obtenção do ponto final por meio da intersecção das duas retas geradas é no mínimo 4, dois antes e dois após o ponto final. Como pode ser observado pela Tabela IV.9, não há uma melhoria significativa nos valores de precisão e exatidão quando se aumenta o número de incrementos, isto se deve ao fato da boa estabilidade do sinal monitorado. Desta forma, apenas dois pontos são suficientes para uma boa representação da curva analítica. Contudo, decidiu-se trabalhar com no mínimo com 6 incrementos por segurança, para o caso de um dos incrementos estar muito próximo do ponto final e não poder ser utilizado na sua determinação. Na Figura 6 é possível observar um exemplo típico de uma curva de titulação obtida pelo algoritmo utilizando 7 incrementos de titulante.

Tabela IV.9. Comparação da precisão e exatidão em função dos volumes de incrementos. Volume da amostra 40,0 μL, volume do diluente 230,0 μL, 8 ciclos de homogeneização, 6 replicatas para cada valor expresso na tabela.

Número de incrementos	Concentração H_2O(% m/m)	Desvio padrão relativo (%)	Diferença Relativa (%)
4	0,412 ± 0,015	3,6	-6,4
6	0,463 ± 0,014	3,1	5,4
8	0,426 ± 0,018	4,1	-3,2
10	0,458 ± 0,015	3,3	4,2

*Este valor se refere à diferença obtida entre uma amostra sintética obtida pela adição de água em uma solução de etanol anidro, seco com peneira molécula, com concentração 0,440 % m/m.

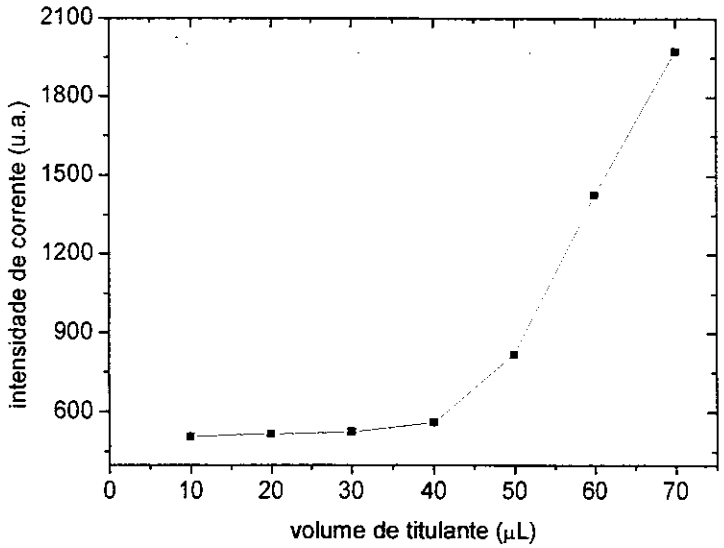


Figura IV.6. Curvas de titulação de H_2O em etanol (0,6 % m/m) obtidas após sucessivos ciclos de homogeneização.

IV.3.3.3 Ciclos de homogeneização

Realizou-se uma investigação do efeito do número de ciclos de homogeneização (movimento de ida e volta do monossegmento entre duas chaves ópticas próximas a célula de detecção) sobre a determinação do ponto final da titulação. Curvas completas de titulação foram obtidas para um ciclo e sucessivamente para 2, 3, 4, 5 e 6 ciclos. A figura IV.7 mostra o resultado deste estudo.

Como esperado, os resultados mostram que quanto maior o volume de cada incremento adicionado maior é a dificuldade de se obter a homogeneização do monossegmento, como pode ser observado nas Figuras IV.8, IV.9, IV.10.

Com incremento de 20 μL são necessários 8 ciclos de homogeneização, para 10 μL, 6 ciclos de homogeneização já são suficientes e se mantém assim quando os incrementos são reduzidos para 5 μL. Assim como ocorre em titulações em batelada a homogeneização se torna mais difícil e lenta à medida que os incrementos de titulante se tornam maiores.

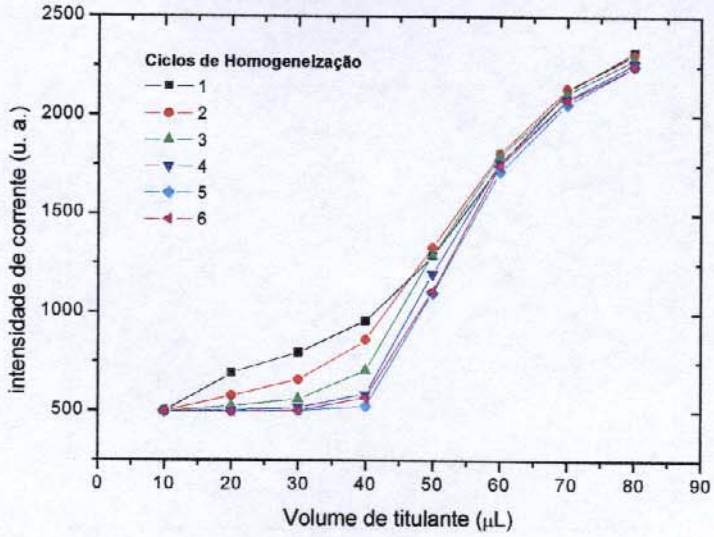


Figura IV.7. Curvas de titulação de H_2O em etanol (0,5 % m/m) obtidas após sucessivos ciclos de homogeneização.

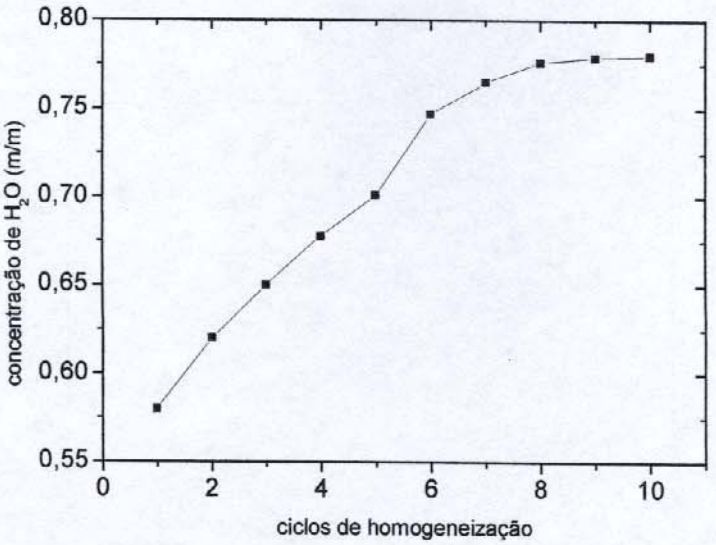


Figura IV.8. Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,76 % m/m, obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 20 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL.

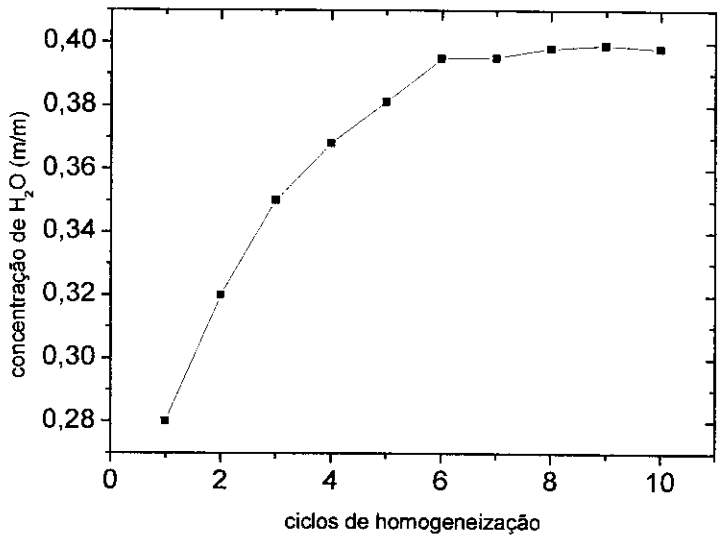


Figura IV.9. Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,40 % m/m obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 10 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL

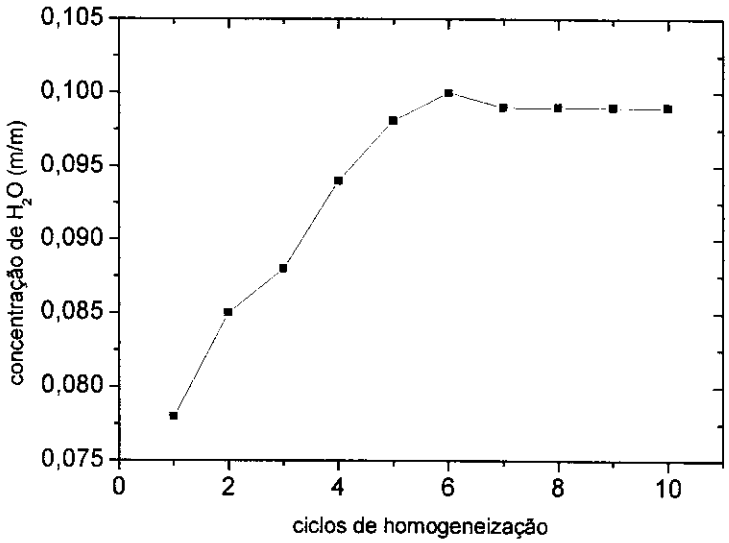


Figura IV.10. Concentração de H_2O obtida por titulação de Karl Fischer em função do número de ciclos de homogeneização. Concentração de H_2O em etanol = 0,096 % m/m obtida por adição de água em etanol anidro. O volume de cada incremento de titulante foi de 5 μL. O volume inicial do monossegmento foi de 210 μL.

IV.3.3.4.Volume de amostra

Trabalhou-se com volumes de amostra entre 50 e 300 μL. Para concentrações de água em etanol em torno de 0,7 % m/m utilizou-se uma alça de amostragem com 40 μL, e outras duas alças laterais com metanol (diluente) (ver Figura I.3) ambas perfazendo 230 μL de diluente. Para concentrações menores, entre 0,02 e 0,10 % m/m, não se utilizou diluente e tanto a alça de amostra quanto a de diluente foram preenchidas com a amostra. Isto permite que amostras possam ser tituladas em uma faixa mais ampla de concentração.

Como a adição de titulante é volumétrica, e isto gera um aumento do volume do monossegmento durante a titulação, esse, quando injetado, não deve apresentar um volume superior a 300 μL, pois corre-se o risco do monossegmento tornar-se longo demais inviabilizando a titulação. Os monossegmentos devem, ao final da titulação, apresentar volume inferior a 600 μL. Também, o volume não pode ser inferior a 250 μL para que o movimento de homogeneização possa ser realizado com eficiência. Para volumes menores que 250 μL o segmento não pode ser movimentado entre as chaves ópticas, o que impede a homogeneização. Isto se deve ao fato de que com esse volume o comprimento do monossegmento é praticamente igual à distância que separa as duas chaves ópticas, como o fluxo é invertido toda vez que a chave detecta a presença de ar, praticamente não ocorre movimentação do monossegmento.

IV.3.3.5. Faixa de concentração de H_2O titulável

Quando se realiza a adição volumétrica de titulante um fator que deve sempre ser levado em consideração é o volume final do monossegmento, o que limita a titulação de amostras com concentrações elevadas de analito, uma vez que para estes casos o volume do segmento tornar-se-ia tão grande que

inviabilizaria a titulação em vista da demanda por um tempo elevado para a homogeneização e por facilitar a ruptura do monossegmento.

Neste caso o volume mínimo de amostra que pode ser injetado em fluxo pelo injetor comutador é de 30 μL, considerando que o volume somado de amostra e diluente não deve ser maior que 300 μl, a concentração máxima de água na amostra a ser titulada deve ficar entre 3,0 e 4,0 % m/m considerando é claro a concentração de titulante empregada (1 mL de titulante equivale a 5 mg de H_2O) .

O limite inferior da faixa é determinado pelo volume mínimo de titulante que o sistema de injeção pode adicionar, neste caso 1μL. Dessa forma, como são necessários no mínimo dois pontos para se obter uma região linear antes do ponto final conclui-se que a concentração mínima situa-se em torno de 0,004 % m/m, lembrando neste caso que amostras com concentração baixa podem ser injetadas sem diluição, logo o volume de amostra pode ser de até 300 μL.

IV.3.3.6. Procedimento Titulométrico

O procedimento titulométrico utilizado para a localização do ponto final foi baseado na obtenção da curva completa (Seção II.3), com a modificação que antes do início de cada conjunto de análise, o mesmo procedimento descrito para as amostras é realizado com o metanol empregado com diluente. Assim o teor de água no mesmo pode ser descontado do valor obtido para a amostra.

IV.3.3.7. Amostras comerciais

Para verificar a possibilidade de titulação de amostras comercias realizou-se a titulação de amostras de etanol e metanol e os dados foram comparados com os obtidos por um sistema comercial de titulação volumétrica de Karl Fisher em batelada (Orion AF8).

Para as amostras de etanol 1 a 4 utilizou-se uma alça de amostragem de 40 μL e uma alça para o metanol diluente que somam o volume de 230 μL, 10 μL de incrementos de titulante, e 7 ciclos de homogeneização. Para as amostras de metanol 1 e 2 utilizou-se tanto a alça de amostra quanto a de diluente preenchidas com a amostra, uma vez que a concentração de água nessas amostra é dez vezes menor em relação as amostras anteriores. Outros parâmetros foram, incrementos de 5 μL e 7 ciclos de homogeneização, mantendo-se, para todas as amostras, uma vazão de 5 mL min^{-1}. Como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela V10.

Tabela V.10. Titulação de amostras comerciais de metanol e etanol, volume de amostra 40 μ L; volume total, 270 μL.

Amostra	Titulação com o Sistema Proposto (% m/m)	Titulação com o Sistema Comercial (% m/m)	Diferença Relativa* (%)
Etanol 1	0,377 ± 0,014	0,409 ± 0,020	-7,8
Etanol 2	0,514 ± 0,014	0,499 ± 0,017	3,0
Etanol 3	0,538 ± 0,015	0,535 ± 0,009	0,6
Etanol 4	0,268 ± 0,012	0,290 ± 0,006	-7,6
Metanol 1	0,0298 ± 0,0028	0,0329 ± 0,0021	-9,0
Metanol 2	0,0453 ± 0,0042	0,0473 ± 0,0025	-4,2

*Valores obtidos em comparação com os obtidos pelo método em batelada utilizando um sistema comercial.

IV.4. Conclusões Parciais

Os resultados obtidos nos estudos de homogeneização em titulações volumétricas indicam que a distância percorrida pela amostra exerce um papel relevante na homogeneização do monossegmento enquanto que a vazão tem pouca influência neste processo. Quanto menor o diâmetro do tubo e menor o volume da amostra mais rapidamente se processa a homogeneização do segmento, desta forma, se o sistema permitir, o ideal é se trabalhar com volumes em torno de 50 μL em tubos com diâmetro de 0,8 mm, como constado anteriormente. Contudo, é importante lembrar que nem todo sistema permite esta configuração. A inversão do sentido do transporte do segmento, não afeta de maneira significativa a homogeneização, dessa forma deve-se optar por uma configuração onde o caminho até o detector seja o menor possível.

Três algoritmos foram utilizados para realizar as titulações espectrofotométricas. Para as titulações ácido-base utilizou-se o algoritmo das aproximações sucessivas de forma completa com oito passos, para as titulações permanganométricas de Fe(II) obteve-se uma curva completa, e para as titulações de amostras comercias utilizou-se a forma híbrida do programa onde o ponto de equivalência é encontrado de maneira aproximada, utilizando 4 ou 5 passos de aproximação e posteriormente a titulação é realizada ponto a ponto nas proximidades do ponto final esperado, obtendo-se, para este último caso, uma freqüência de amostragem de 25 amostras h^{-1}. Em todos os casos os resultados indicaram que o sistema é viável para todas as titulações executadas (dentro de um limite de confiança de 95% não há diferença significativa entre os resultados obtidos com a titulação manual em comparação com os resultados obtidos com o sistema proposto) e que os algoritmos utilizados permitem encontrar o ponto final sem a necessidade de se efetuar uma titulação completa. Caso seja necessário, a titulação pode ser efetuada ponto a ponto.

Com relação aos sistemas previamente descritos,[14, 23-24] o sistema proposto apresenta a vantagem de permitir a obtenção de curvas completas, empregar um volume reduzido de amostra e reagentes, não descartar a amostra

quando o ponto final não é ultrapassado no processo de aproximação sucessivas e empregar a estequiometria como fundamento na determinação da concentração do analito.

O método de Gran mostrou-se adequado para utilização na previsão e determinação do ponto final no sistema de titulação monossegmentado. Com apenas três adições no início do processo de titulação é possível a localização do ponto final com uma precisão média de 2,3 % exatidão de 1,0%. Quando se utiliza Gran para localizar o ponto final e adicionam-se incrementos em torno deste, a precisão média passa a ser de 1,7% e exatidão de 1,2%.

Os eletrodos tubulares íons-seletivos à base de $Ag(I)/Ag_2S$ mostraram-se adequados para a utilização no sistema proposto. O segmento se mantém estável mesmo após vários ciclos de homogeneização, a resposta é rápida, ocorrendo a estabilização do sinal rapidamente após a interrupção do fluxo.

A tentativa de criar uma célula para abrigar um eletrodo sensível a atividade de íons H^+ falhou, principalmente com relação a dificuldade de se manter a integridade do segmento sem afetar a capacidade de resposta do eletrodo.

A realização de titulações de precipitação em sistema monossegmentado mostrou-se possível, com a ressalva de que a quantidade de precipitado não seja elevada o suficiente para romper o segmento.

Com o sistema proposto foi ainda possível realizar uma das titulações mais importantes em meio não aquoso. A titulação de Karl Fisher pode ser realizada sem problemas, apresentando resultados comparáveis aos obtidos com sistema em batelada com um consumo de titulante muito inferior, o que é de grande importância já que as soluções titulantes comerciais apresentam alto custo.

O fato de o ponto final ser obtido pela intersecção de duas regiões lineares da curva de titulação permite que o analista determine os valores de incrementos de acordo com o conhecimento prévio das características da amostra, desta forma algoritmos complexos não precisam ser utilizados facilitando a mecanização do processo.

IV.5. Bibliografia

1. Pasquini C. e Oliveira W. A., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2575
2. DeAndrade J. C., Ferreira M., Baccan N, et al., *Analyst*, **113(2)** (1988) 289
3. DeAndrade J. C., Eiras S. P. e Bruns R. E., *Anal. Chim. Acta*, **255(1)** (1991) 149
4. DeFaria L. C. e Pasquini C., *J. Autom. Chem*, **14(3)** (1992) 97
5. DeAndrade J. C., Bruns R.E. e Eiras S.D., *Analyst* **118(2)** (1993) 213
6. Diniz M. C. T., Fatibello O., de Aquino E. V. et al., *Talanta* **62(3)** (2004) 469
7. Silva M. S. P., Galhardo C. X. e Masini J. C., *Talanta*, **60(1)** (2003) 45
8. Silva M. S. P. e Masini J. C., *Anal. Chim. Acta*, **466 (2)** (2002) 345
9. Aquino E. V., Rohwedder J. J. R., Facchi I., et al., *Talanta*, **56(4)** (2002) 643
10. Honorato R. S., Araujo M. C. U., Veras G., Zagatto E. A. G., Lapa R. A. S., Lima J. L. F. C., *Anal. Sci.*, **15 (7)** (1999) 665.
11. Carlsson K. E Karlberg B., *Anal. Chim. Acta*, **434 (1)** (2001) 149.
12. Vieira J. A., Raimundo I. M., Reis B. F., *Anal. Chim. Acta*, **438 (1-2)** (2001) 75.
13. Aquino E. V., Rohwedder J. J. R., Pasquino C., *Anal. Chim. Acta*, **438 (1-2)** (2001) 67.
14. Assali M., Raimundo Jr. I. M., Facchin I., *J. Aut. Met. Man. Chem.*, **23 (3) (2001) 83.**
15. Flaschka H., Mckeithan C. e Barnes R., *Anal. Lett.*, **6** (1973) 585.
16. Couto C. M. C. M., Montenegro C. B. S. M., *Quim. Nova*, **23** (2000) 774
17. Hansen, E. H., Krug F. J. , Groser A. K., Ruzicka J., *Analyst* , **102** (1977) 714

18. Van den Winkel P., De Bercker G., Vandeputte M., Mertens N., Dyron L., Massart D. L., *Anal. Chim. Acta*, **145** (1983) 207

19. Alegret S., Alonso J., Bartrolí J., Lima J. L. F. C., Machado A. A. S. C., Paulís J. M., *Anal. Lett.*, **18** (1985) 2291

20. Ruzicka H. e Hansen E. H., *Anal. Chim. Acta*, **161** (1984) 1.

21. Van Oort W. J., Van Eerd E. J. J. M., Anal. Chim. Acta, **155** (1983) 21.

22. Van der Linden, W. E., Oostervink R., *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978) 419.

23. Ganzarolli E. M., Lehmkuhl A., Queiróz R. R. R. e Souza I. G., *Quím. Nova*, **22(1)** (1999) 53.

24. Borges E. P., Martinelli P. B. e Reis B. F., *Mikrochim. Acta*, **135** (2000) 179

25. Martelli P. B., Reis B. F. Korn M. e Lima J. L. F. C., *Anal. Chim. Acta*, **387** (1999) 165.

26. Kagevall I., Aström, O., Cedergren A., *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980) 199.

27. Müller H., Wallaschek G., *Z. Chem.*, **24** (1984) 75.

28. Escott R. E. A. e Taylor A. F., *Analyst*, **110** (1985) 847.

29. Anderson N. e Cedergren A., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2571.

30. Müller H., Seelisch J. e Kirsch D., *Chem. Technol.*, **1** (1987) 25.

31. Liang C., Vacha P., van der Linden W. E., *Talanta* , **35** (1988) 59.

32. Chen R., Ruzicka J. e Christian G. D., *Talanta*, **41** (1994) 949.

33. Dakashev A. D. e Dimitrova V. T., *Talanta* **51** (2000) 573

Capítulo V

Titulações Coulométricas

V.1. Introdução

V.1.1. Geração Coulométrica

A análise coulométrica está baseada na primeira lei de Faraday da eletrólise, a qual prevê que a extensão de uma reação química em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de corrente elétrica que passa por ele.[1] Portanto, esse método está baseado na medida da quantidade de corrente (em Coulomb) necessária para converter quantitativamente o analito a um estado de oxidação diferente.

Os métodos coulométricos podem ser tão precisos quanto os procedimentos volumétricos e gravimétricos. Além disso, na maioria dos casos, são mais rápidos e mais adaptáveis à automação.[2] Finalmente, outra grande vantagem desse método, está na ausência da necessidade de padronização dos reagentes, diminuindo assim a possibilidade de propagação de erros sistemáticos durante o procedimento de análise, além de torná-la mais simples e direta.

A quantidade de carga ou corrente envolvida na reação pode ser estabelecida em unidades de *Coulomb* (C) ou *Faraday* (F). Um Coulomb é a quantidade de carga transportada em um segundo por uma corrente de um ampére.

Assim, podemos escrever que:

$Q = It$

para uma corrente constante, ou:

$$Q = \int_0^t I dt$$

quando a corrente varia com o tempo.

O Faraday é a carga em colombs associada a um mol de elétrons. A carga do elétron é $1,60218 \times 10^{-19}$ C, assim:

1F = 96485 C / mol de e^-

Desta forma, se a eficiência de geração do produto pretendido é de100% ou se esta for calibrada, pode-se estabelecer uma relação direta entre a corrente que passa pela célula de geração e a concentração do analito.

Quando o reagente (titulante) é gerado, mantendo-se a corrente constante, para ser utilizado em uma reação quantitativa com o analito (titulado), a titulação é denominada "titulação coulométrica".

As vantagens da titulação coulométrica em relação às demais titulações são, principalmente:

i) não são necessárias soluções padronizadas.

ii) Reagentes instáveis podem ser utilizados, já que são consumidos imediatamente após serem gerados.

iii) Quantidades mínimas de titulante podem ser geradas, o que elimina a dificuldade de padronização e armazenamento de soluções diluídas.

iv) O volume de amostra permanece constante durante a titulação eliminando qualquer problema que possa ocorrer com a sua diluição.

Nagy e colaboradores foram pioneiros na utilização da geração coulométrica de titulante em sistemas de fluxo.[3] Devido à facilidade de automação, os processos coulométricos também são amplamente utilizados em sistemas FIA. A coulometria tem importância especial em pseudotitulações em fluxo,[4 e 5] já que neste caso o titulante é gerado em fluxo e o reagente precursor do titulante pode ser inserido em fluxo junto com a própria amostra, dispensando a necessidade de confluência ou variação na vazão do titulante ou da amostra para se alcançar o ponto final.

V.1.2. Detecção Biamperométrica

A detecção amperométrica é fundamentada na oxidação ou redução do analito ou reagente em um eletrodo polarizado. Se a corrente de migração for praticamente eliminada adicionando-se uma quantidade suficiente de eletrólito suporte, que no caso da coulometria pode ser o próprio precursor do titulante, a corrente limite será governada pela velocidade de difusão do material eletroativo desde o corpo da solução até o eletrodo. Ou seja, teremos uma corrente de difusão que é diretamente proporcional a concentração da espécie eletroativa que se difunde para o eletrodo.[1]

O ponto final em uma titulação com detecção amperométrica pode ser obtido pela intersecção de duas retas geradas antes e depois do ponto final. Ao contrário da titulação potenciométrica onde é muito importante o monitoramento do potencial nas imediações do ponto final, a amperometria é baseada no monitoramento da corrente em regiões afastadas do ponto final, caracterizando uma vantagem em titulações mecanizadas, podendo-se realizar poucas adições de titulante para se construir uma curva de titulação completa sem que haja perda de precisão. Durante a titulação não há a necessidade de se conhecer, a priori, a região exata do ponto final, já que este será obtido por extrapolação.

Quando se utiliza apenas um eletrodo polarizado, este geralmente é o eletrodo gotejante de mercúrio ou o microeletrodo rotatório de platina. Como eletrodo de referência não polarizado utiliza-se o de calomelano saturado.

Também, pode-se empregar dois eletrodos polarizados, como por exemplo, dois eletrodos de platina. Nesse caso, a detecção é chamada de biamperométrica, o princípio se mantém o mesmo, contudo, um par de espécies redox reversível deve estar presente, pois enquanto no cátodo ocorre a redução da forma oxidada, no ânodo está ocorrendo a oxidação da forma reduzida. A detecção biamperométrica apresenta grandes vantagens com relação à miniaturização e

mecanização de um sistema de titulação por não necessitar de um eletrodo de referência.[1 e 2]

A detecção biamperométrica pode ser utilizada,por exemplo, na titulação de I_2 com tiossulfato de sódio. Antes do ponto final existe um par reversível,

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

Desta forma, uma corrente apreciável flui através da célula. A forma I_2 é reduzida no cátado e a forma I^- é oxidada no ânodo em quantidades iguais. Após o ponto final, contudo, não existe um par reversível e, dessa forma, a corrente cai para praticamente a zero e a detecção é comumente chamada de "dead *stop*", Figura V.1.

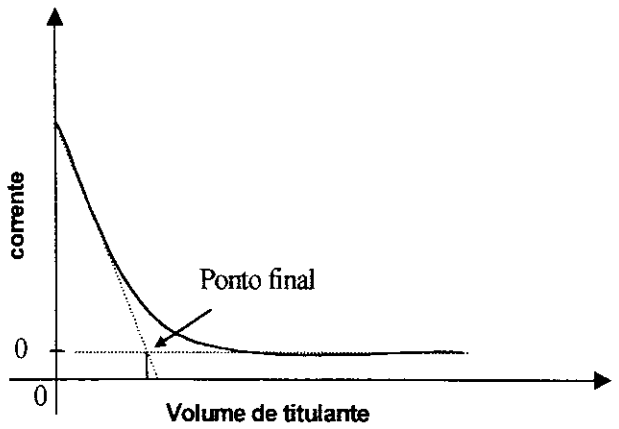


Figura V.1. Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperométrica, onde o titulado apresenta-se como um sistema de óxido-redução reversível e o titulante não.

Caso o titulante fosse o iodo e o titulado o tiossulfato, teríamos outro exemplo de curva de titulação com detecção biamperométrica, no qual no início a

corrente é praticamente zero e cresce abruptamente após o ponto final, Figura V.2.

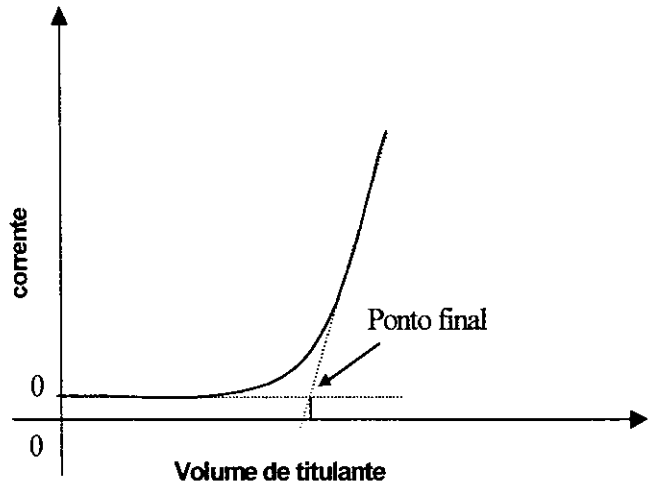


Figura V.2. Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperométrica, onde o titulante apresenta-se como um sistema de óxido-redução reversível e o titulado não.

Se tivermos um par reversível antes e outro depois do ponto final a curva se apresenta em forma de V, Figura V.3.

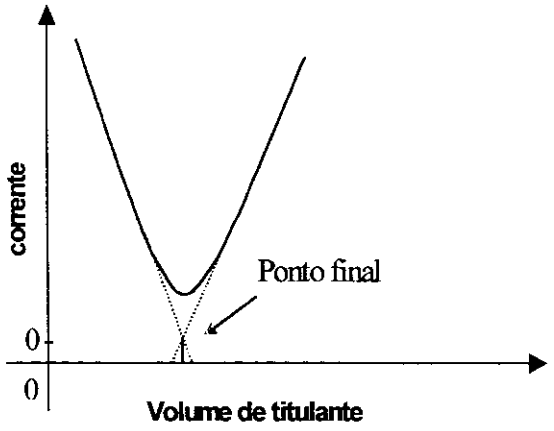


Figura V.3. Representação esquemática de uma curva de titulação com detecção biamperométrica, onde o titulado e titulante apresentam-se como um sistema de óxido-redução reversível.

Apesar das vantagens da detecção biamperométrica, ela apresenta uma limitação, já que um sistema redox deve estar presente antes e/ou depois do ponto final. Também há casos em que o perfil da curva de titulação se torna complexo devido aos íons presentes em solução como, por exemplo, no caso da titulação de Fe(II) com Ce(IV) coulometricamente gerado. Nesse caso, torna-se difícil a obtenção da curva completa de titulação, e a determinação do ponto final devido ao formato da curva titulométrica (Figura V.4).

Nessas situações, é aconselhável a utilização de detecção potenciométrica onde um eletrodo de platina pode ser utilizado como eletrodo indicador e um fio de prata recoberto com cloreto de prata, em um compartimento à parte, pode ser utilizado como eletrodo de referência.

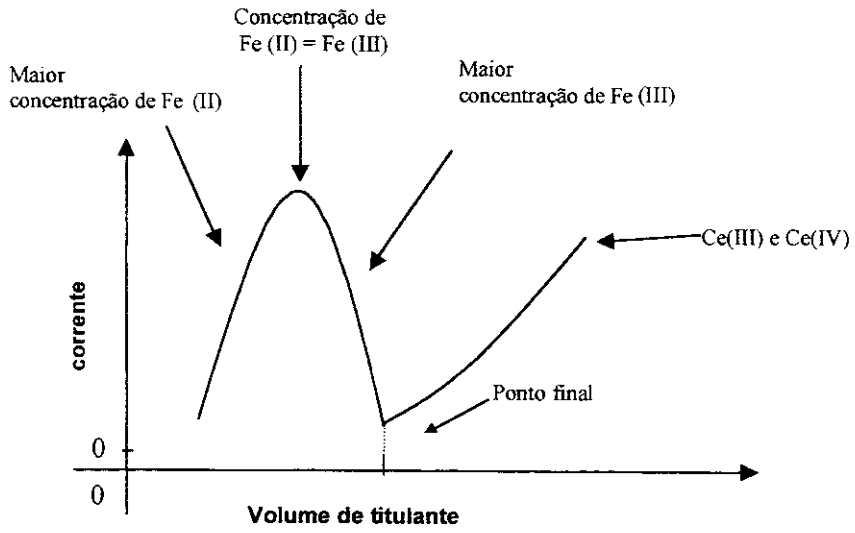


Figura V.4. Representação esquemática de uma curva de titulação de Fe (II) com Ce (IV) coulometricamente gerado.[6 - 8]

Muitos trabalhos recentes na área da análise em fluxo têm utilizado detecção biamperométrica. Uma boa parte deles estão concentrados na análise de amostras de interesse ambiental ou biológico, mostrando a grande importância e funcionalidade dessa forma de detecção.[9 e 12]

Matuszewski e colaboradores propuseram uma "titulação" em fluxo,[13] onde a concentração de ácido foi obtida indiretamente pela medida da concentração de iodo, gerado pela reação de iodeto com iodato em meio ácido(amostra). Na verdade, o procedimento que os autores chamam de "titulação em fluxo" com detecção biamperométrica utilizando um único ponto, necessita de uma curva analítica, descaracterizando um processo titulométrico.

Para titulações em sistemas de fluxo monossegmentado,[14] a detecção biamperométrica mostra-se como uma excelente opção, por sua simplicidade, facilidade de automação e possibilidade de utilização em pequenos volumes de amostra.

V.1.3. Detecção Potenciométrica com Eletrodos Metálicos

Eletrodos metálicos constituídos, por exemplo, de platina, ouro ou paládio podem ser utilizados como eletrodos indicadores em processos onde ocorra uma óxido-redução. O eletrodo metálico inerte atua como fonte ou como receptor de elétrons e responde à concentração do elemento que está sendo oxidado ou reduzido.[15]

Eletrodos de platina inertes podem ser utilizados, por exemplo, em titulações onde dicromato ou cério são utilizados como titulante. No caso de titulações onde se empregue Ce(IV), gerado coulometricamente, a detecção potenciométrica é uma boa alternativa para viabilizar a mecanização do processo, já que a detecção biamperométrica se torna difícil nesse caso.

Guenat e colaboradores propuseram um sistema "nanotitulométrico" de Fe(II) em fluxo contínuo utilizando geração coulométrica de Ce(IV) programada em forma triangular ("triangle programed") e detecção potenciométrica.[16] Nesse sistema, enquanto há um fluxo contínuo de analito, a geração coulométrica é realizada de forma a se obter uma rampa de aumento de corrente e depois uma

rampa de decréscimo na corrente de geração. O analito é continuamente titulado até que a quantidade de titulante gerado seja suficiente para se atingir o ponto final em um determinado instante da geração. O ponto final ocorre tanto durante o aumento da corrente quanto durante o decréscimo desta. Quanto maior for o intervalo de tempo entre estes dois pontos, maior a concentração do analíto, a qual deve ser encontrada por meio de uma curva analítica construída com padrões conhecidos.

A detecção potenciométrica utilizando eletrodo de platina também foi empregada em determinações de água em sistema de análise em fluxo utilizando reagentes de Karl Fischer.[17] Em outro trabalho, onde comparou a detecção potenciométrica e a espectrofotométrica, também em análise de água com reagente de Karl Fischer, Dantan e colaboradores mostraram que a primeira apresenta resultados melhores que a última em relação a precisão, estabilidade da linha base e limite de detecção, contudo, a detecção espectrofotométrica apresentou a possibilidade de determinação em uma faixa de concentração mais ampla que a detecção potenciométrica.[18]

V.2. Parte Experimental

Para os testes preliminares do sistema de titulação coulométrico com detecção biamperométrica, utilizou-se soluções de ácido ascórbico (0,00100 mol L^{-1}) e iodeto de potássio (1,00; 0,100; 0,500 mol L^{-1}), preparadas a partir da dissolução de ácido ascórbico sólido PA. (Aldrich) e KI PA. (Nuclear), respectivamente. Para o preenchimento do compartimento do contra eletrodo, utilizou-se solução saturada de KNO_3 em HCl 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}.

As amostras de comprimidos efervescentes foram dissolvidas em um bequer de 80 mL contendo 40 mL de água desionizada, após a completa dissolução do comprimido o conteúdo do bequer foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL o qual foi avolumado com água desionizada.

As amostras de comprimido não efervescentes foram trituradas em almofariz de ágar tomando-se três comprimidos como amostra. Após a obtenção de um pó finamente dividido e homogêneo, a massa equivalente a aproximadamente um comprimido foi pesada em balança analítica e transferida para um bequer de 80 mL com aproximadamente 40 mL de água desionizada. Após a agitação, a solução foi filtrada e o filtrado recebido em balão volumétrico de 100 mL, o filtro foi lavado com 4 porções de 10 mL de água deionizada e avolumada.

No caso da solução oral, 1 mL desta foi transferido com uma pipeta automática para um balão volumétrico de 100 mL o qual foi avolumado com água desionizada.

Para a titulação convencional de ácido ascórbico (amostras comerciais e soluções de teste) segundo as normas do Instituto Adolfo Lutz,[19] utilizou-se: Solução de ácido sulfúrico 20 % v/v - Solução de iodeto de potássio 10% m/v - Solução de amido 1% m/v - Solução de iodato de potássio 0,0167 mol L^{-1} a partir

do sal previamente seco na estufa por 2 horas a 100 ^{0}C - Solução de iodato de potássio 0,0017 mol L^{-1}, obtida partir da solução anterior.

Quantidades de amostras suficientes para conter aproximadamente 1 g de ácido ascórbico foram tomadas e a elas adicionados 20 mL de ácido sulfúrico a 20%, quando necessário (comprimidos não efervescentes). A mistura foi filtrada e o filtrado recebido em Erlenmeyer de 250 mL, o filtro foi lavado com 20 mL da solução de H_2SO_4. Quando não houve a necessidade de filtração, adicionou-se 40 mL da solução de H_2SO_4. Adicionou-se 1 mL da solução de iodeto e 1 mL da solução de amido e titulou-se com a solução de iodato até o aparecimento de coloração azul.

Todas as medidas biamperométricas foram realizadas aplicando-se uma diferença de potencial de 100 mV entre os dois eletrodos de platina.

Nas titulações com geração coulométricas e detecção potenciométrica utilizou-se o sal de sulfato ferroso amoniacal ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$) como fonte de Fe(II). As soluções de Fe(II) foram preparadas pela diluição do sal em água desionizada com a adição de 100 mL de uma solução 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 para manter o meio ácido e completando-se o volume para 1000 mL.

Soluções de Ce(III) de concentrações iguais a (0,5; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol L^{-1}) foram preparadas a partir de cloreto de cério com a adição de ácido sulfúrico concentrado para se obter 1 mol L^{-1} do ácido na solução final.

As titulações volumétricas manuais de Fe(II) foram realizadas utilizando-se a norma da Farmacopéia Britânica.[20] Utilizou-se sulfato de cério amoniacal (0,10 mol L^{-1}) como titulante, previamente padronizado com oxalato de sódio e ferroína como indicador para o ponto final. Foram tomados 10 comprimidos de cada medicamento, triturados em almofariz, até se obter um pó fino e homogêneo, pesou-se massa suficiente para conter aproximadamente 0,5 g de Fe (II). Adicionou-se 30 mL de água desionizada e 20 mL de uma solução 1,0 mol L^{-1} de ácido sulfúrico. Para a titulação em fluxo o procedimento foi idêntico sendo que a solução obtida foi filtrada e avolumada para 1000 mL.

V.3. Resultados e Discussão

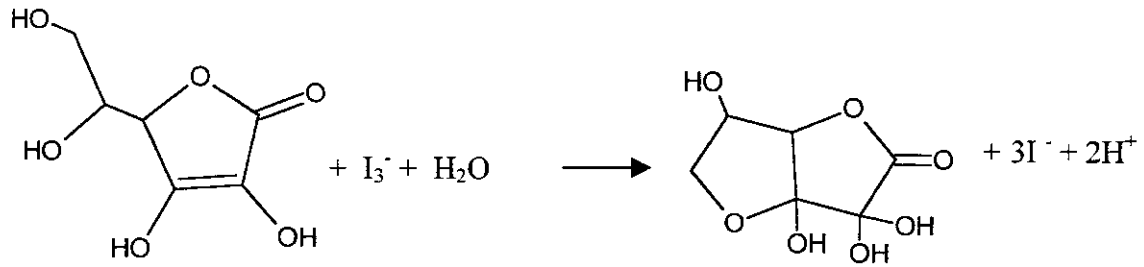
V.3.1. Titulação com Detecção Biamperométrica

V.3.1.1. Concentração de Iodeto

Em titulações Iodométricas o iodo gerado tem pouca solubilidade em solução aquosa, mas em presença de iodeto é formado o triiodeto, bem mais solúvel.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \quad K = 7 \times 10^2$$

Para a reação com ácido ascórbico temos:



Ácido ascórbico — Ácido deidroascórbico

A concentração de iodeto é muito importante no processo de geração coulométrica, pois nesse caso, além de precursor para o titulante a ser gerado, ele também desempenha o papel de eletrólito. A concentração deve ser tal que, mesmo com o fluxo parado durante a geração, haja um aporte de iodeto suficiente na superfície do eletrodo de trabalho para manter a corrente constante. O circuito

gerador de corrente constante tende a aumentar o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência na proporção em que a resistência da célula aumenta. Contudo, existe um limite a partir do qual a corrente não pode ser mais mantida constante, pois o potencial não pode mais ser aumentado, devido a limitações do próprio circuito. Além disso, existe um outro problema, se a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos for muito alta, pode ocorrer o desprendimento de O_2 no eletrodo de trabalho e de H_2 no eletrodo de referência e a eficiência de geração de titulante deixar de ser igual a 100 %.

Dessa forma, realizou-se um estudo da melhor concentração de iodeto que permitisse a titulação em uma ampla faixa de concentração da amostra, possibilitando que tempos longos de geração pudessem ser utilizados.

Dos dados da Tabela V.1 e V.2, podemos observar que, tanto para a titulação de amostras com concentração de 10^{-2} quanto para 10^{-3} mol L^{-1} de ácido ascórbico, existe a necessidade de uma concentração mínima de iodeto em solução igual a pelo menos 0,4 mol L^{-1}, para que tempos de geração contínuos de até 40 segundos possam ser empregados, mantendo-se a corrente estável e o fluxo parado. Abaixo dessa concentração, a corrente desejada não é desenvolvida desde o início. Ou, no caso para iodeto 0,2 mol L^{-1}, a corrente permanece estável para tempos de geração inferiores a 10 segundos, mas para tempos maiores, começa a decrescer devido à deficiência de iodeto na superfície do eletrodo.

A explicação para este comportamento é que, como a geração é realizada parando-se a movimentação do monossegmento, é necessário que haja uma concentração mínima de iodeto na solução para suprir íons suficientes na superfície do eletrodo, onde são oxidados. Caso haja uma diminuição muito grande nesse número, a resistência da célula aumenta muito e o circuito não é capaz de manter a corrente constante.

A geração não pode ser realizada com o segmento em movimento pois, para se obter maior precisão na medida do tempo, foi necessário criar uma instrução que desabilita todas as outras funções do programa enquanto a geração estiver em andamento. O que impossibilita, por exemplo, a localização exata do

monossegmento através das chaves ópticas. Um temporizador externo poderia ser empregado para se contornar esse problema.

Tabela V.1. Comportamento da corrente em relação à concentração de I^-, (-) significa corrente não estável e (+) corrente estável. Concentração de ácido ascórbico 0,001 mol L^{-1}, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, 8 ciclos do homogeneização.

$[I^-]$ (mol L^{-1})	Tempo de geração (s)		
	3	5	10
0,04	-	-	-
0,08	-	-	-
0,2	+	+	-
0,4	+	+	+
0,8	+	+	+

Tabela V.2. Comportamento da corrente em relação à concentração de I^-, (-) significa corrente não estável e (+) corrente estável. Concentração de ácido ascórbico 0,010 mol L^{-1}, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, 8 ciclos do homogeneização.

$[I^-]$ (mol L^{-1})	Tempo de geração (s)			
	5	10	20	40
0,04	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-
0,2	+	-	-	-
0,4	+	+	+	+
0,8	+	+	+	+

Para a concentração de 0,4 mol L^{-1} de I^-, realizou-se um estudo de repetibilidade e exatidão, Tabela V.3. Os resultados das titulações mostram que com uma concentração mínima de 0,4 mol L^{-1} de Iodeto em solução pode-se efetuar a geração coulométrica, com intervalos de tempo contínuos de até 40

segundos mantendo-se a corrente em 1,0000 ± 0,0014 mA, obtendo-se um desvio padrão relativo de concentração de 1,3 % e desvio relativo de no máximo 2,6 %.

Tabela V.3. Teste de repetibilidade para a concentração de iodeto de 0,4 mol L^{-1}. Corrente de 1mA, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, 8 ciclos do homogeneização. Média de 6 replicatas.

Titulação manual (mol L^{-1})	Titulação em fluxo (mol L^{-1})	Diferença Relativa* (%)
$(1,005 \pm 0,004) \times 10^{-3}$	$(1,021 \pm 0,010) \times 10^{-3}$	1,6
$(1,003 \pm 0,004) \times 10^{-2}$	$(9,771 \pm 0,013) \times 10^{-3}$	-2,6

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual

V.3.1.2. Atmosfera com e sem Nitrogênio

A presença de oxigênio durante a titulação pode oxidar o ácido ascórbico e o iodeto, sendo uma preocupação constante nas titulações em batelada. Contudo, nas titulações utilizando o sistema proposto não se observa diferenças significativas, com 95 % de confiabilidade, entre as titulações realizadas empregando-se ar ou nitrogênio como carregador.

Os teste foram realizados para concentração de ácido ascórbico de 10^{-3} mol L^{-1}, onde a titulação é mais rápida, em torno de 2 minutos (Tabela V.4), e para concentração de 10^{-2} mol L^{-1} onde a titulação demanda em torno de 5 minutos para ser realizadas (Tabela V.5).

Tabela V.4. Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento. 6 replicatas para cada valor expresso na tabela. 0,4 mol L^{-1} de iodeto, corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, 8 ciclos do homogeneização.

	Titulação em fluxo (mol L^{-1})	**Desvio padrão relativo (%)**	**Manual (mol L^{-1})**	**Diferença Relativa* (%)**
Com ar	$(1,021 \pm 0,008) \times 10^{-3}$	0,80	$(1,045 \pm 0,004) \times 10^{-3}$	- 2,40
Com N_2	$(1,016 \pm 0,006) \times 10^{-3}$	0,56		-2,85

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual

Tabela V.5. Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento. 6 replicatas para cada valor expresso na tabela. 0,4 mol L^{-1} de iodeto, corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, 8 ciclos do homogeneização.

	Titulação em fluxo (mol L^{-1})	**Desvio padrão relativo (%)**	**Manual (mol L^{-1})**	**Diferença Relativa* (%)**
Com ar	$(1,0135 \pm 0,0072) \times 10^{-2}$	0,71	$(0,9959 \pm 0,0048) \times 10^{-2}$	1,7
Com N_2	$(1,0052 \pm 0,0083) \times 10^{-2}$	0,83		0,93

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual

Como pode ser observado, a presença de oxigênio não afeta estas titulações, provavelmente pela pequena área de contato entre a solução e a atmosfera no interior do tubo. Esta é uma vantagem significativa do sistema proposto, pois não há a necessidade de uma linha de nitrogênio para remover oxigênio, representando ganho em simplicidade e custo.

V.3.1.3. Homogeneização do Monossegmento

Uma das formas de se saber se a homogeneização do monossegmento titulado está completa nesse sistema é comparar o último valor obtido, em uma série de ciclos de homogeneização, com o anterior. Caso a variação seja pequena ou não haja variação, pode-se dizer que a concentração ao longo do segmento está homogênea. Com a detecção biamperométrica, no entanto, mesmo um sinal estando muito próximo do anterior ocorre variações significativas no resultado, já que estamos gerando duas retas cuja intersecção nos fornece o ponto final.

Isso pode ser observado nas curvas a seguir, nos quais, aparentemente, após o segundo ciclo de homogeneização, os valores são todos muito próximos (Figuras V.5, V.7, V.9). Contudo, quando calculamos o ponto final para cada curva e comparamos com o valor esperado, Figuras V.6, V.8, V.10 observamos que apenas a partir do 4º ou 5º ciclo de homogeneização, é que o sinal converge para um valor constante.

O teste foi realizado para as concentrações de ácido ascórbico igual a 5 x 10^{-4}, 1 x 10^{-3} e 1 x 10^{-2} mol L^{-1}. Sendo que para a primeira concentração, o tempo de geração foi de 3 segundos para cada incremento coulométrico de titulante, para a segunda de 5 segundos e para a terceira de 10 segundos. As condições utilizadas foram: 0,4 mol L^{-1} de iodeto, corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, volume da amostra 140 μL, volume do reagente(I^-) de 70 μL, seis ciclos de homogeneização, no máximo.

Como podemos observar pela Figura V.8, a partir do quarto ciclo há uma homogeneidade satisfatória da concentração no segmento, lembrando que o tempo de geração é de 3 segundos o que deveria facilitar a homogeneização por não se gerar grandes quantidades de iodo por incremento.

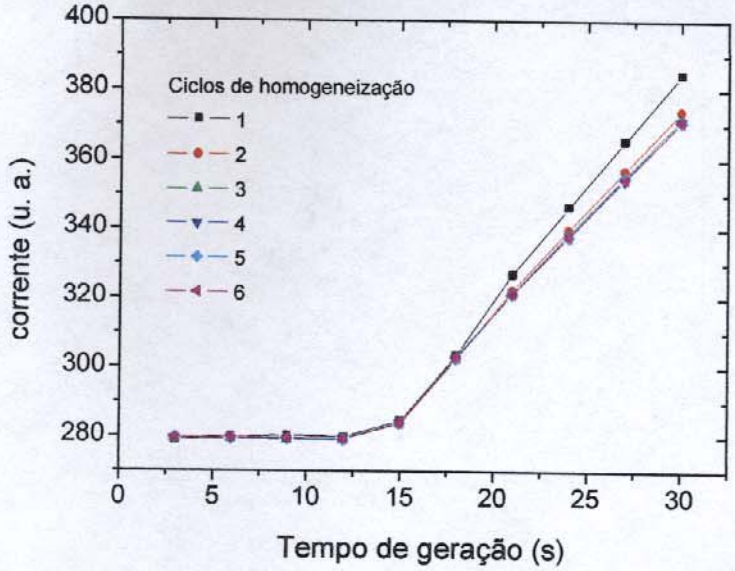


Figura V.5. Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, $((5,34 \pm 0,08) \times 10^{-4})$ mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente, cada curva obtida após um ciclo adicional de homogeneização.

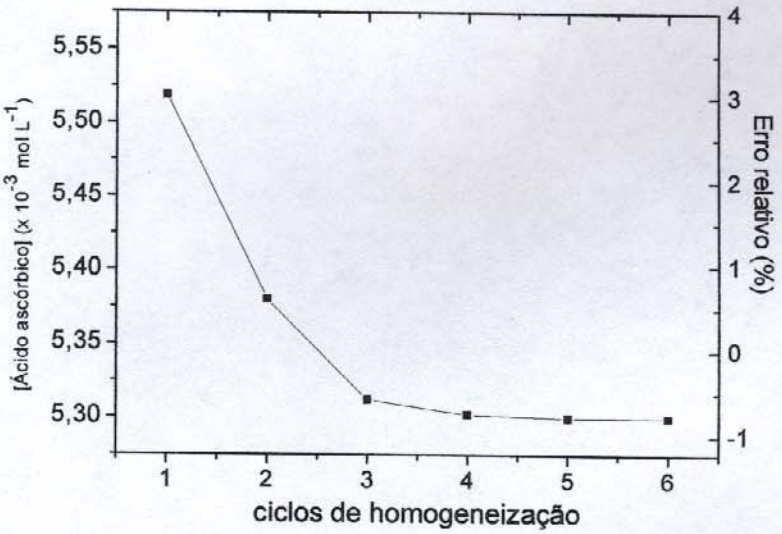


Figura V.6. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = $((5,34 \pm 0,08) \times 10^{-4})$ mol L^{-1}.

Para a titulação da concentração de $((1,11 \pm 0,01) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}, como o tempo de geração passa a ser de 5 segundos, a homogeneização requer o uso de mais ciclos, só ocorrendo após o 5º ciclo, como pode ser observado na Figura V8.

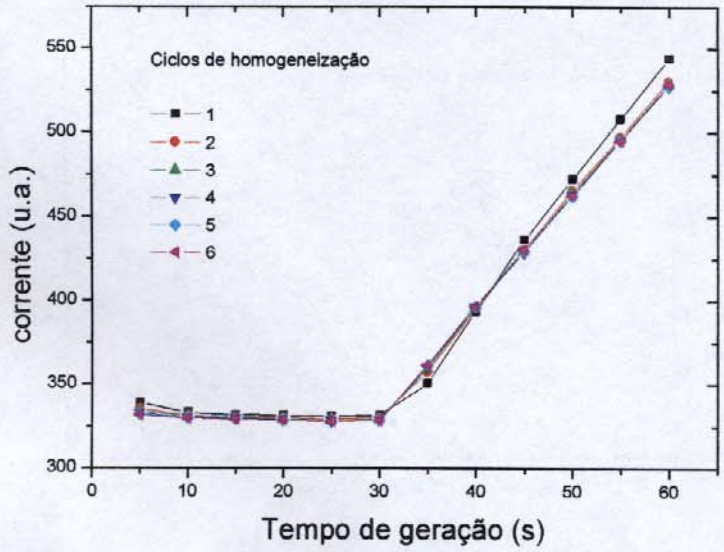


Figura V.7. Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, $((1,11 \pm 0,01) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente, cada curva obtida após um ciclo adicional de homogeneização.

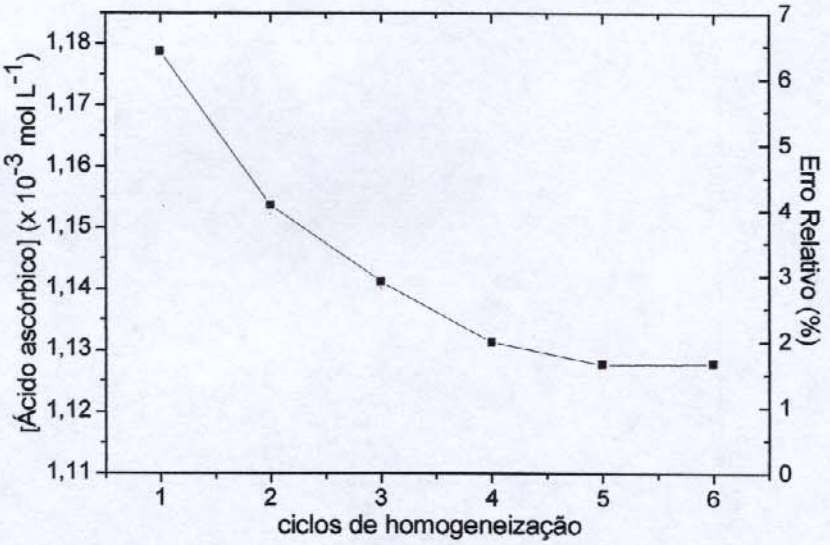


Figura V.8. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = $((1,11 \pm 0,01) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}.

De forma distinta do esperado, para tempos mais elevados de geração, como no caso onde cada incremento requer 40 segundos de geração de iodo, o número de ciclos necessário para a homogeneização é o mesmo que para o de 5 segundos. Uma explicação para este fato é que, como não há um aumento de

volume do segmento, como ocorre na adição volumétrica, a homogeneização não é prejudicada pela presença de grandes concentrações de titulante.

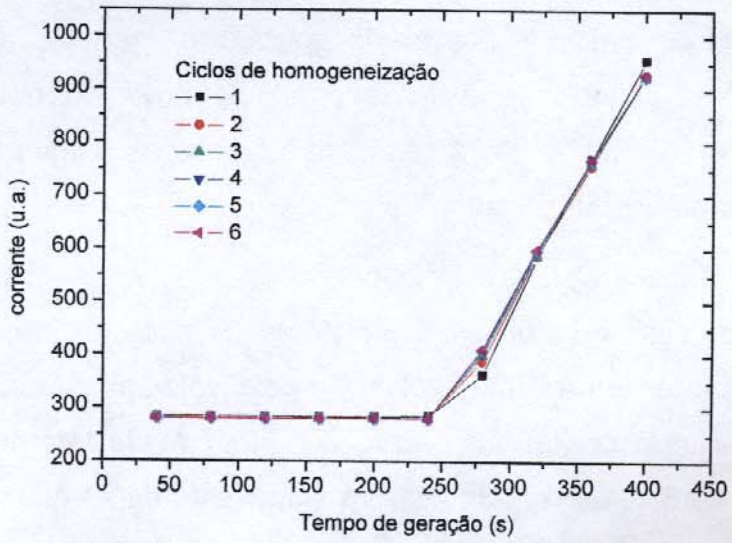


Figura V.9. Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, $((9,10 \pm 0,07) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente, cada curva obtida após um ciclo adicinal de homogeneização.

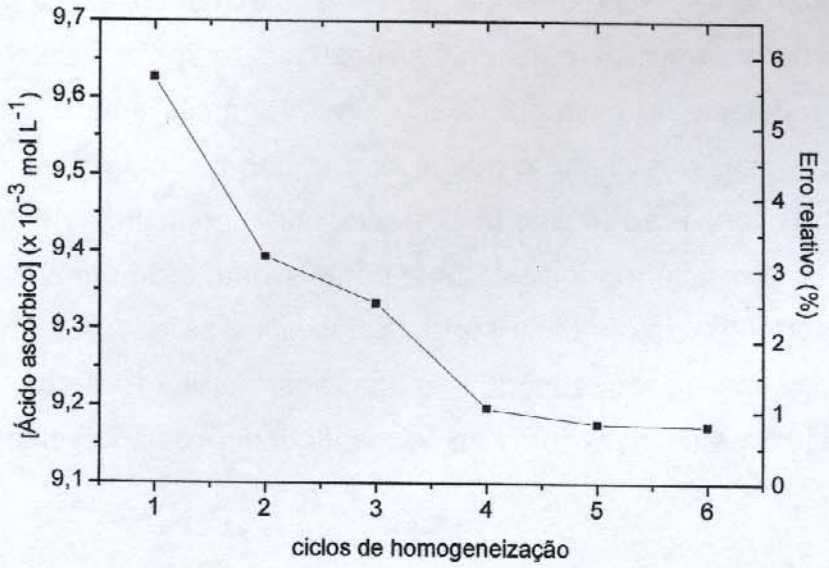


Figura V.10. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = $((9,10 \pm 0,07) \times 10^{-3})$ mol L^{-1}.

V.3.1.4. Variação da corrente

Em titulações em batelada a corrente aplicada na geração de iodo pode chegar a 30 mA,[1] contudo no sistema em fluxo proposto neste trabalho, provavelmente devido a resistência da célula, não é possível aumentar a corrente acima de 1 mA e mantê-la estabilizada.

Um circuito idêntico ao que foi montado para a titulação em fluxo também foi montado para geração de iodo em um sistema de titulação em batelada, no qual foi possível alcançar 5 mA. Uma explicação possível para esta corrente maior é a menor resistência da célula, uma vez que o eletrodo de referência utilizado apresentava uma interface de contato com a solução externa na qual a resistência é menor, pois a conexão se dá por meio de uma junta esmerilhada.

Em um circuito onde a corrente gerada fosse maior teríamos a vantagem de poder trabalhar com concentrações mais elevadas. Para tanto, teríamos que diminuir a resistência da célula. Uma alternativa seria aumentar a área do eletrodo gerador de platina para, assim, aumentar a superfície de contato entre a solução de iodeto e a superfície do eletrodo. Desta forma, teríamos uma disponibilidade maior de iodeto para ser oxidado, o que levaria a uma diminuição na resistência da célula e possibilitaria um aumento da corrente. Outro ponto importante seria, se possível, diminuir a resistência imposta pela ponte salina, o que também ajudaria a aumentar a corrente. Isso poderia ser feito buscando-se outros materiais para substituir o vidro sinterizado. Algodão e agar-agar foram testados, mas não puderam ser utilizados uma vez que não se mantinham fixos no capilar por muito tempo.

V.3.1.5. Variação do volume de amostra

O volume mínimo do monossegmento necessário para preencher toda a célula de titulação e facilitar a homogeneização é de 200 μL. Com este volume toda a célula é preenchida e o comprimento do segmento é suficiente para que esse seja movimentado entre as chaves ópticas. Nesse caso, como o volume total de amostra é composto pela amostra propriamente dita e pela solução de iodeto, pode-se trabalhar com uma variação de volume da amostra completando o volume total com solução de iodeto. Como neste caso não há variação do volume de amostra depois dessa ter sido injetada, resta saber como o volume do segmento afeta na homogeneização e o tempo de titulação.

O volume da amostra foi fixado em 108 μL, a concentração de ácido ascórbico em $((1,02 \pm 0,01) \times 10^{-3})$ mol L^{-1} e a corrente de geração do iodo em (1,0000 ± 0,0014) mA. O volume da solução de iodeto foi variado de forma a se obter o volume total expresso em cada uma das figuras mostradas a seguir. A concentração de iodeto utilizada antes da injeção é de 0,8 mol L^{-1}. A sua diluição no monossegmento estabelece a sua concentração final igual a 0,4 mol L^{-1}.

Como foi visto anteriormente, quando o segmento apresenta um volume de 200 μL, ou seja, o volume mínimo para a titulação, a homogeneização se processa em geral após 5 ciclos, como pode ser observado na Figura V.11.

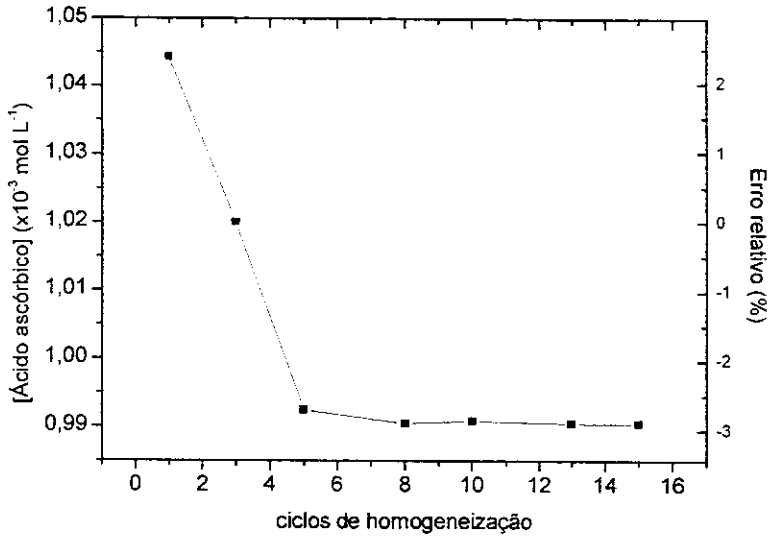


Figura V.11. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 200 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional= $(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-3}$))

O aumento do volume do segmento leva a um aumento no número de ciclos necessários para se completar a homogeneização, quando se aumenta o volume do segmento de 200 μL para 300 μL. Com a injeção de maior volume de solução de iodeto, são necessários ao menos 8 ciclos para que a homogeneização ocorra no mesmo grau da titulação, realizada com menor volume total (200 μL), Figura V.12.

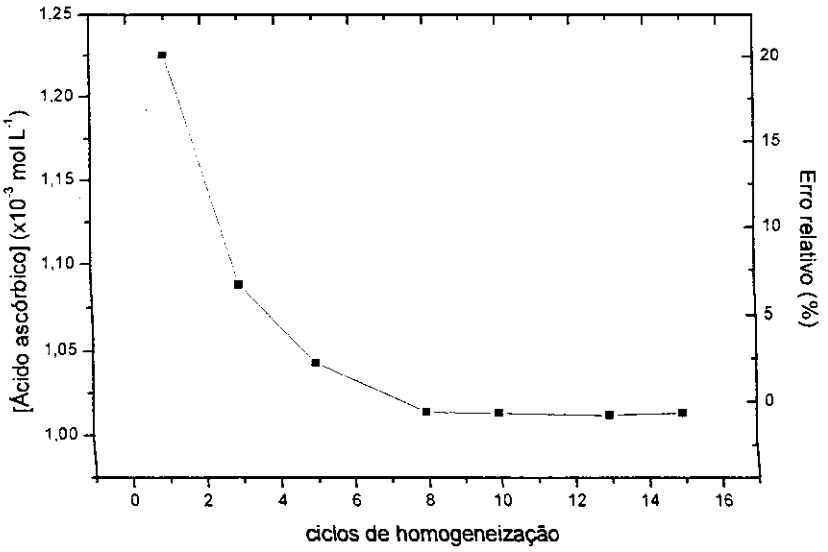


Figura V.12. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 300 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional = (1,02 ±0,01) x 10^{-3}))

Na Figura V.13, podemos observar que a variação do volume de 300 para 400 μL, também resultou em um aumento do número de ciclos necessários para a homogeneização. Nesse caso, o monossegmento é homogeneizado somente após o 8º ciclo ou além, tornando a titulação mais lenta.

Uma mesma amostra de ácido ascórbico de concentração 1,023 x 10^{-3} mol L^{-1}, que demora 2 minutos aproximadamente para ser titulada em um segmento de 200 μL, utilizando-se 8 incrementos de titulante e 5 ciclos de homogeneização, por incremento, demora 6 minutos para ser titulada em um segmento de 400 μL com 8 incrementos e 8 ciclos de homogeneização. Cada ciclo de homogeneização demora 2 segundos aproximadamente em uma amostra com 200 μL e passa para mais de 4 segundos quando o volume é de 400 μL.

Apesar disso, o sistema proposto é adequado para titulações de amostras cujas concentrações do analito situam-se na faixa de 5 x 10^{-3} a 1 x 10^{-2}. Essa faixa é adequada, por exemplo, para se trabalhar com ácido ascórbico em suplementos vitamínicos.

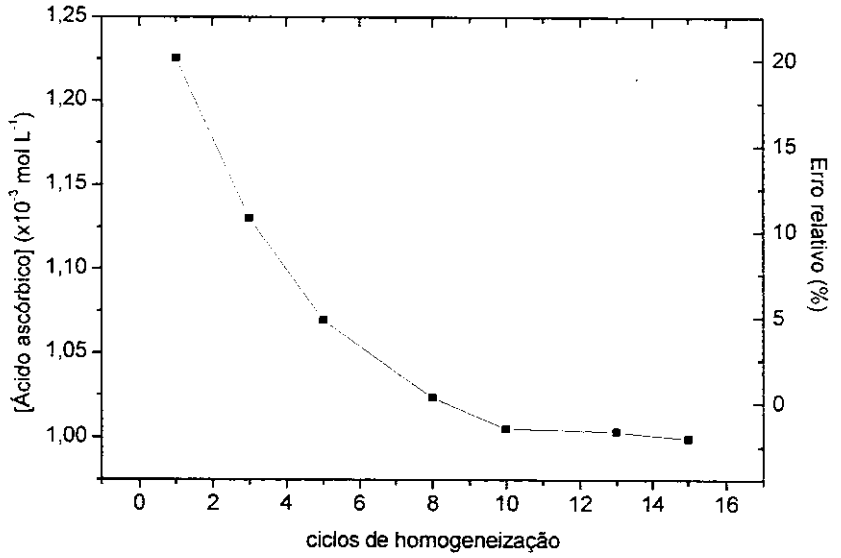


Figura V.13. Concentração obtida de ácido ascórbico em função dos ciclos de homogeneização. Volume total do monossegmento igual a 400 μL. Concentração de ácido ascórbico obtido por titulação convencional = (1,02 ±0,01) x 10^{-3}))

V.3.1.6. Número de incrementos de titulante

Uma das vantagens da titulação com detecção biamperométrica e não necessitar muitos incrementos para a construção da curva de titulação, já que a determinação do ponto final é realizada por extrapolação.

Como pode ser observado na Tabela V.6, não existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos variando-se o número de incrementos de titulante, provando que mesmo com dois incrementos antes e dois depois do ponto final é possível se obter a mesma precisão que é obtida com 5 pontos antes e cinco após. Contudo, considerando que um dos 4 pontos pode ser coincidentemente o ponto final ou estar muito próximo dele e que, por este motivo, o seu uso na construção das retas da curva titulométrica seria dificultado, decidiu-se trabalhar com pelo menos 6 incrementos de titulante por titulação (três antes e três depois do ponto final).

Tabela V.6. Teste de repetibilidade com a variação do número de incrementos de titulante. Amostra, (1,001 ± 0,009 x 10^{-3}) mol L^{-1}, volume de amostra, 108,0 μL, volume total de 200,0 μL, corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, 6 ciclos homogeneização e vazão de 5,5 mL min^{-1}.

Número de incrementos	Titulação com o Sistema Proposto (x 10^{-3} mol L^{-1})	Desvio Padrão Relativo (%)	Diferença Relativa* (%)
4	1,012 ± 0,015	1,48	0,60
6	1,025 ± 0,019	1,86	1,40
8	1,003 ± 0,021	2,09	- 0,52
10	1,022 ± 0,010	0,98	1,60

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual = (1,001 ± 0,009 x 10^{-3}) mol L^{-1}.

V.3.1.7. Faixa de concentração de ácido ascórbico titulável

Uma investigação para determinar quais as concentrações máxima e mínima que podem ser tituladas no sistema proposto foi realizada, empregando-se concentrações de 1 x 10^{-4} até 1 x 10^{-2} mol L^{-1}. Verificou-se que abaixo de 5 x 10^{-4} mol L^{-1}, Figura V.14, a curva deixa de ser linear e a diferença relativa se torna elevada, passando de 1 a 2 % para mais de 10 %, sistematicamente positivas. Isto se deve à baixa concentração de iodeto gerado para cada incremento após o ponto final. Em uma titulação de uma solução contendo 2,5 x 10^{-4} mol L^{-1} de ácido ascórbico, o desvio padrão é de 2 %, muito próximo dos valores obtidos para valores de concentrações mais elevados de ácido ascórbico. Portanto, para concentrações acima de 2,5 x 10^{-4} mol L^{-1} é possível realizar titulações com desvio padrão e precisão em torno de 2% ou mais baixo.

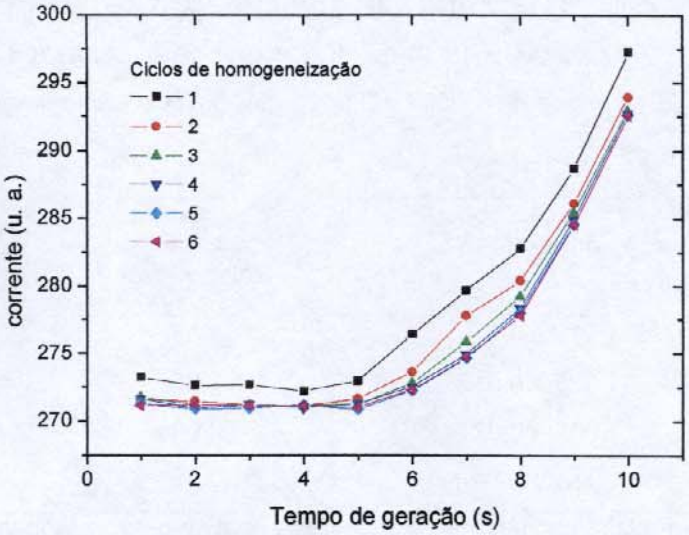


Figura V.14. Curvas de titulação biamperométricas de ácido ascórbico, 2,50 x 10^{-4} mol L^{-1}, com I_2 gerado coulometricamente, cada curva obtida após um ciclo adicional de homogeneização. Volume total do segmento, 210 μL, volume da amostra 140 μL, 0,4 mol L^{-1} de iodeto, corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA.

No limite superior de concentração não foi observado nenhum problema, além do longo tempo de titulação para cada amostra. A maior parte deste aumento no tempo necessário para se realizar a titulação, provém do aumento no tempo de geração do titulante necessário para fazer frente as altas concentrações do titulado. Uma forma de diminuir este tempo pode ser obtida por meio do aumento da corrente e/ou diminuição do volume da amostra.

Considera-se, no presente caso, que as condições de operação do sistema proposto são adequadas e permitem o seu uso na titulação de amostras em uma faixa de concentração relativamente ampla, o que o torna capaz, certamente, de operar com bom desempenho em determinações rotineiras, nas quais uma faixa bem definida de concentração é sempre esperada.

V.3.1.7. Titulação de ácido ascórbico em amostras comerciais de complementos vitamínicos

Com a finalidade de se realizar uma avaliação final do sistema proposto, foram realizadas as titulações de amostras comerciais de complementos vitamínicos, sob condições otimizada. O procedimento titulométrico utilizado para a localização do ponto final foi baseado na obtenção da curva completa (Seção II.3) de titulação.

Como podemos observar na Tabela V.7, os resultados apresentaram um desvio padrão médio relativo de 0,86 %, diferença média relativa de 1,15 %, não havendo diferença significativa, num grau de confiança de 95 %, entre os resultados obtidos pelo sistema proposto e a titulação convencional.

Tabela V.7. Titulação de amostras comerciais a base de ácido ascórbico. Volume de amostra 108 μL; volume total, 200 μL; 6 ciclos de homogeneização, vazão de 5,5 mL min^{-1} e 6 incrementos para a construção da curva. Método convencional segundo norma do Instituto Adolfo Lutz.

Amostra	Titulação Convencional (mol L^{-1})	Titulação com o Sistema Proposto (mol L^{-1})	Desvio Padrão Relativo (%)	Diferença Relativa* (%)
A	$(1,487 \pm 0,008) \times 10^{-3}$	$(1,462 \pm 0,012) \times 10^{-3}$	0,86	-1,37
B	$(4,795 \pm 0,010) \times 10^{-3}$	$(4,851 \pm 0,056) \times 10^{-3}$	1,16	1,14
C	$(1,194 \pm 0,005) \times 10^{-3}$	$(1,205 \pm 0,011) \times 10^{-3}$	0,93	0,79
D	$(2,800 \pm 0,006) \times 10^{-3}$	$(2,782 \pm 0,035) \times 10^{-3}$	1,25	-0,71
E	$(1,171 \pm 0,003) \times 10^{-3}$	$(1,196 \pm 0,010) \times 10^{-3}$	0,84	1,00

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

V.3.2. Detecção Potenciométrica

V.3.2.1. Concentração de Ce(III)

Para obter 100% de rendimento na geração de Ce(IV) é necessário uma alta concentração de Ce(III) em solução e a presença de ácido sulfúrico. Isso porque o potencial padrão para a geração de Ce(IV) a partir de Ce(III) em um eletrodo de platina é aproximadamente 1,43 V, onde a água é oxidada no ânodo de platina (1,23 V)

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4e^-$$

Contudo, a presença de alta concentração de Ce(III), faz com que o potencial para a geração de Ce(IV) situe-se bem abaixo do potencial padrão. A presença de 1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico dificulta a oxidação da água como pode ser observado na equação acima.

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Os experimentos mostraram que uma solução 0,4 mol L^{-1} de Ce(III) em ácido sulfúrico 1,0 mol L^{-1} é suficiente para manter a geração coulométrica por até quarenta segundos com corrente de 1,0000 ± 0,0012 mA, Figura V.8.

Tabela V.8. Comportamento da corrente em relação à concentração de Ce (III), (-) significa corrente não estável e (+) corrente estável. Concentração de Fe (II) 0,010 mol L^{-1} (antes da injeção), volume da amostra 100 μL, volume do reagente (Ce (III) de 100 μL. A concentração Ce(III) expressa na tabela corresponde a concentração final dentro do monossegmento. Corrente de 1,0000 ± 0,0012 mA

[Ce (III)](mol L^{-1})*	Tempo de geração (s)			
	5	10	20	40
0,05	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-
0,2	+	-	-	-
0,3	+	+	+	+
0,4	+	+	+	+

* em solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L^{-1}

V.3.2.2. Corrente máxima alcançada

Com as características desse sistema somente foi possível alcançar correntes de no máximo 1,0 mA, mesmo quando se aumentou a concentração de Ce (III) para 0,4 mol L^{-1}.

V.3.2.3. Influência do intervalo de geração de Ce (IV) na precisão das titulações

Ao contrário da detecção biamperométrica, onde o ponto final é determinado pela intersecção de duas retas, a detecção potenciométrica tem sua precisão afetada pelo número de pontos, ou melhor, pelo intervalo entre os pontos que são empregados na construção da curva de titulação, principalmente nas proximidades do ponto final.

Através da Tabela V.9. é possível observar que existe uma relação direta entre a precisão da titulação e os intervalos de geração do titulante, lembrando

que quanto maior o número de pontos maior será o tempo necessário para se realizar a titulação. Utilizando as titulações desse estudo como exemplo, temos que, para uma curva com 60 segundos de geração total. Se utilizarmos intervalos de 5 segundos de geração tem-se uma curva completa após 2,5 ou 3 minutos. Se forem empregados intervalos de 2 segundos de geração será necessário 5 a 6 minutos para a obtenção das curvas titulométricas.

Tabela V.9. Comparação da precisão e exatidão em função dos intervalos de geração. Volume da amostra 80 uL, volume do precursor do titulante Ce(IV) 150,0 uL, 0,3 mol L^{-1} de Ce(IV), corrente de 1,0000 ± 0,0012 mA e 8 ciclos de homogeneização, 6 replicatas para cada valor expresso na tabela.

Intervalo de Geração (s)	Concentração (mol L^{-1})	Desvio Padrão Relativo%	Diferença relativa%*
10	(5,610 ± 0,302) x 10^{-3}	5,58	3,88
5	(5,254 ± 0,183) x 10^{-3}	3,42	2,70
3	(5,489 ± 0,122) x 10^{-3}	2,27	1,65
2	(5,3202 ± 0,100) x 10^{-3}	1,88	1,50

* calculada em relação ao valor obtido com titulação convencional com detecção potenciométrica – (5,402 ± 0,054) x 10^{-3} mol L^{-1}.

V.3.2.4. Atmosfera com e sem nitrogênio

A presença de ácido sulfúrico diminui a tendência de oxidação do Fe(II) pelo oxigênio atmosférico, contudo um estudo da influência do gás carregador na precisão e exatidão da titulação foi realizado.

Os estudos foram realizados com duas concentrações de Fe(II) para avaliar se tempos maiores de permanência da amostra no sistema poderiam levar a uma redução da concentração do analito.

Como pode ser observado nas figuras V.10 e V.11, a presença de oxigênio não afeta essas titulações, provavelmente devido pequena área de contato entre a solução e a atmosfera no interior do tubo como mencionado anteriormente. Essa é uma vantagem significativa desse sistema, pois não há a necessidade de se trabalhar com nitrogênio evitar o oxigênio do ar, representando ganho em simplicidade e custos.

Tabela V.10. Resultados para titulações empregando-se ar ou N_2 como carregador do monossegmento. 6 replicatas para cada valor expresso na tabela. 0,3 mol L^{-1} de Ce(IV), corrente de 1,0000 ± 0,0012 mA, volume da amostra 80,0 μL, volume do reagente Ce(IV) de 150,0 μL, 8 ciclos do homogeneização.

	Titulação em fluxo (mol L^{-1})	Desvio Padrão Relativo (%)	Manual (mol L^{-1})	Diferença Relativa* (%)
Com ar	(2,558 ± 0,0551) x 10^{-3}	2,15	(2,510 ± 0,0404) x 10^{-3}	1,91
Com N_2	(2,530 ± 0,0611) x 10^{-3}	2,41		0,80

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual.

Tabela V.11. Resultados para titulações empregando-se com ar ou N_2 como carregador do monossegmento. 6 replicatas para cada valor expresso na tabela. 0,3 mol L^{-1} de Ce(VI), corrente de 1,0000 ± 0,0012 mA, volume da amostra 80,0 μL, volume do reagente Ce(IV) de 150,0 μL, 8 ciclos do homogeneização.

	Titulação em fluxo (mol L^{-1})	Desvio Padrão Relativo (%)	Manual (mol L^{-1})	Diferença Relativa* (%)
Com ar	(1,135 ± 0,013) x10^{-2}	1,17	(1,1502 ± 0,0048) x10^{-2}	-1,32
Com N_2	(1,123 ± 0,015) x10^{-2}	1,33		2,72

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico manual.

V.3.2.5. Ciclos de homogeneização

Neste estudo, após cada ciclo de homogeneização, foi realizada a medida de diferença de potencial na célula de forma que foi possível acompanhar a homogeneização do monossegmento após sucessivos incrementos de titulante, como pode ser observado na Figura V.15.

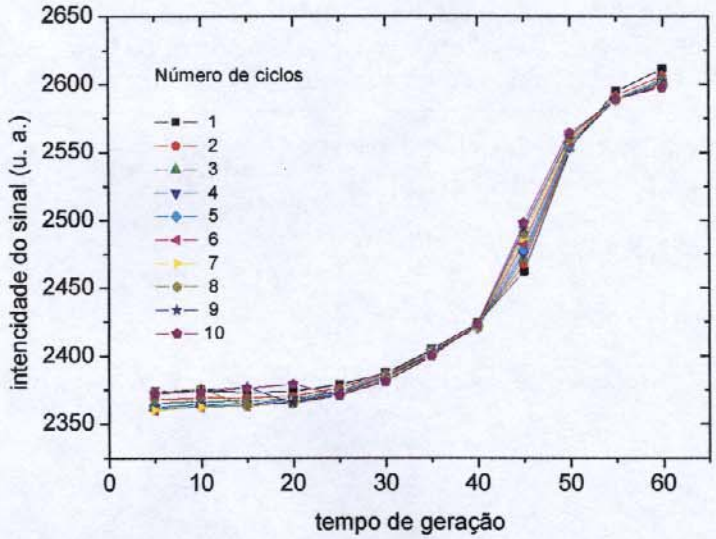


Figura V.15. Curvas de titulação de Fe(II)(5,402 ± 0,054) x 10^{-3}) mol L^{-1} com detecção potenciométrica e I_2 gerado coulometricamente. Cada curva foi obtida após um ciclo adicional de homogeneização.

Na Figura V.16 podemos acompanhar a evolução do efeito da homogeneização do monossegmeto quando incrementos de 10 segundos de geração coulométrica são empregados no processo de titulação. Como podemos observar, a homogeneização se completa apenas após o 8º ou 9º ciclo.

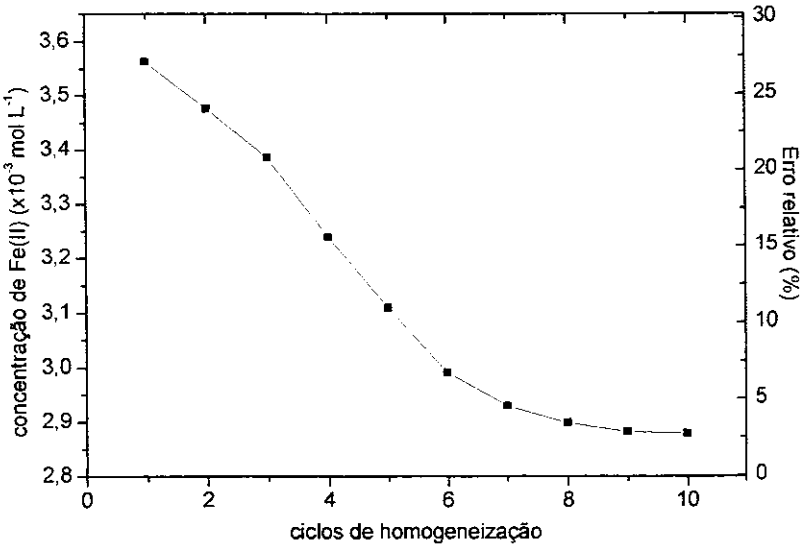


Figura V.16. Concentração obtida Fe(II) em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação convencional = (2,803 ± 0,053) x 10 $^{-2}$ mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 10 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA.

Com 5 segundos de geração o número de ciclos onde a homogeneização se completa, diminui para 7 ou 8 como era de se esperar, já que há uma diminuição na quantidade de titulante que precisa ser homogeneamente distribuído, Figura V.17.

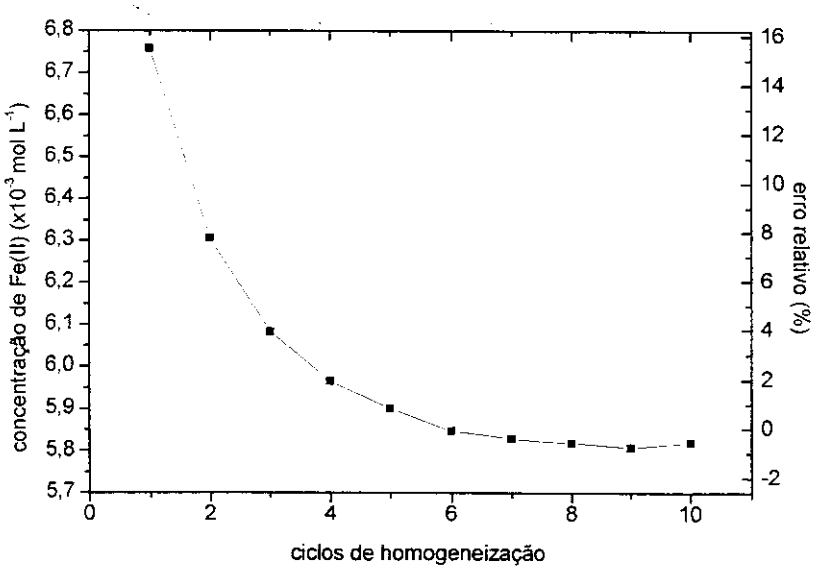


Figura V.17. Concentração obtida de Fe(II) em função dos ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação em batelada, (5,852 ± 0,0103) x 10 $^{-2}$) mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 5 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA.

Com 2 segundos de geração o número de ciclos onde a hogeneização se completa, diminui para 7, como pode ser observado na Figura V.18.

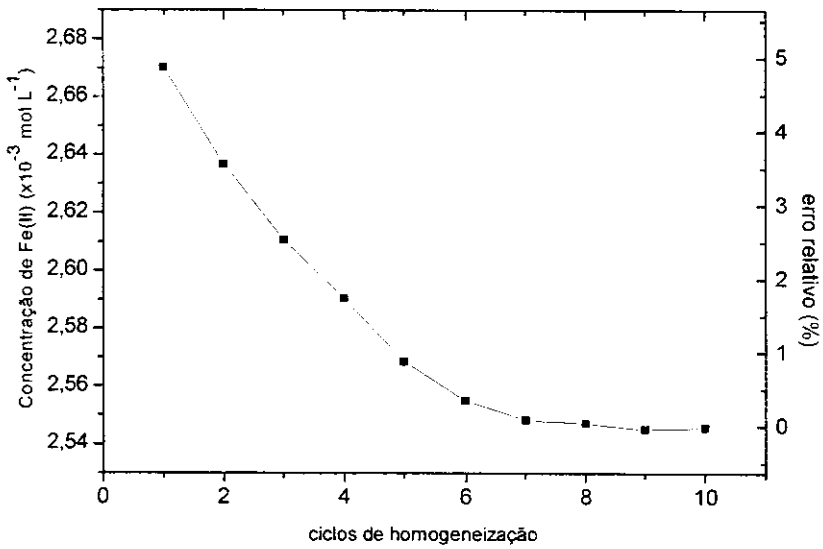


Figura V.18. Concentração obtida de Fe(II) em função do número de ciclos de homogeneização. Concentração obtida com a titulação em batelada = (2,546 ± 0,092) x 10 $^{-3}$ mol L^{-1}. Tempo de geração por incremento de 2 s e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA.

V.3.2.6. Faixa de concentração titulável de Ferro (II)

A faixa de concentração de ferro que pode ser titulada limita-se, no seu menor valor, pela redução da concentração de titulante gerado em cada incremento. O detector não é mais capaz de distinguir a pequena variação de potencial que ocorre no ponto final e a curva de titulação apresenta-se com uma variação contínua e crescente de potencial. Este efeito foi observado para concentrações de Fe(II) em torno de 1,00 x 10^{-3} mol L^{-1} ou inferiores, conforme pode ser notado por observação da Figura V.19.

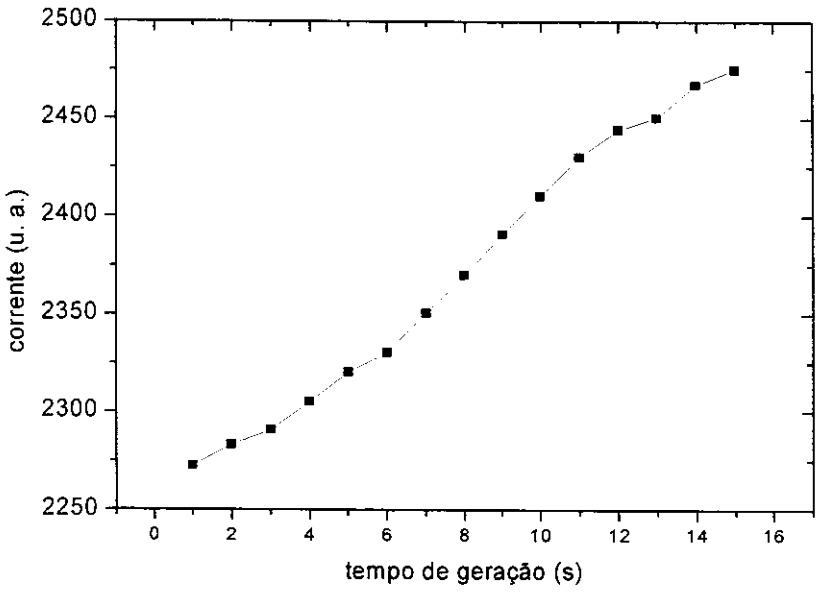


Figura V.19. Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,03 x 10^{-3} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente. Volume total do segmento, 200 μL, volume da amostra 80 μL, 0,3 mol L^{-1} de Fe(III), corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, 8 ciclos de homogeneização.

Acima de 2,00 x 10^{-3} mol L^{-1} de Fe(II) já é possível obter-se curvas de titulação com precisão e exatidão ao redor de 2,0% , um perfil da curva pode ser observado na Figura V.20.

Para concentrações acima de 1,00 x 10^{-2} mol L^{-1}, Figura V.21, o fator limitante passa a ser o longo tempo necessário para se completar a titulação.

Como não foram detectados problemas para se aumentar o incremento do titulante aumentando-se o tempo de geração, esse passa a ser o único fator limitante para titulações de amostras de concentrações mais elevadas. Uma alternativa seria a utilização de correntes mais altas. Nesse projeto, contudo, não foi possível a avaliação dessa proposta, uma vez que seria necessário desenvolver um novo amperostato.

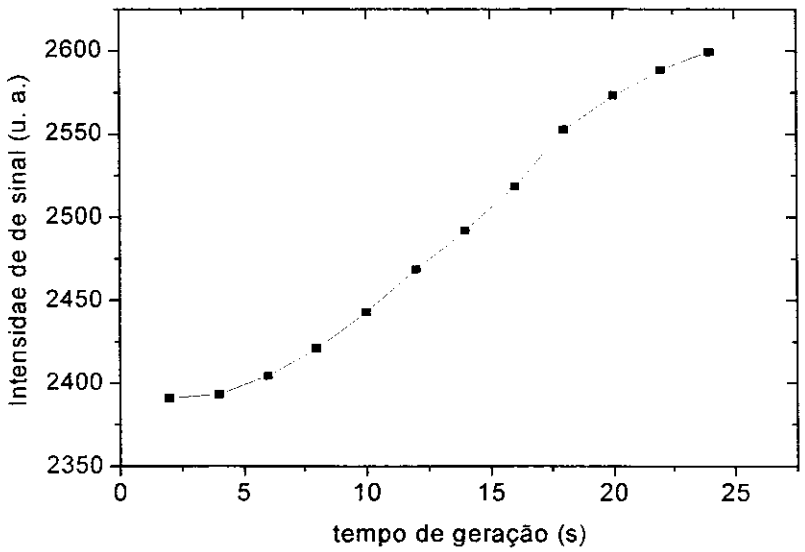


Figura V.20. Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,94 x 10^{-3} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente. Volume total do segmento, 200 μL, volume da amostra 80 μL, 0,3 mol L^{-1} de Fe(III), corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, 8 ciclos de homogeneização.

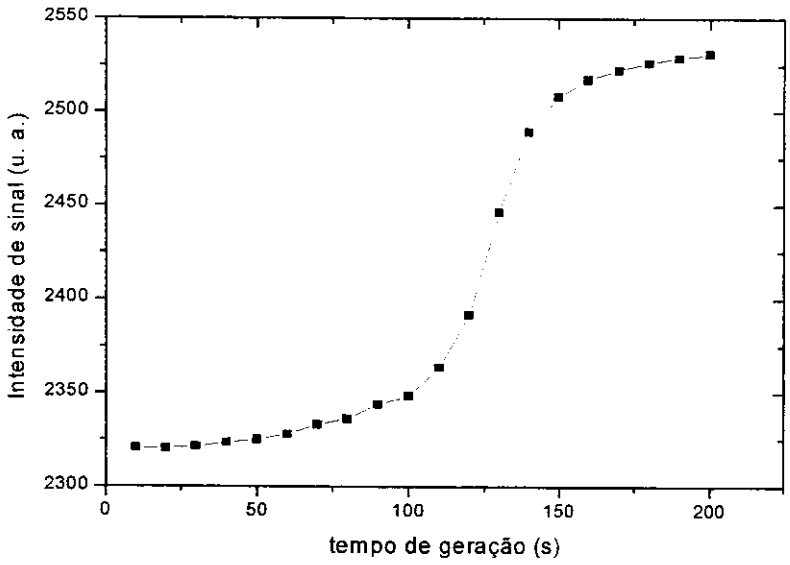


Figura V.21. Curva de titulação potenciométrica de Fe(II), 1,68 x 10^{-2} mol L^{-1}, com Ce(IV) gerado coulometricamente. Volume total do segmento, 200 μL, volume da amostra 80 μL, 0,3 mol L^{-1} de e(III), corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA, 8 ciclos de homogeneização.

V.3.2.7. Volume de amostra

O volume mínimo para preencher toda a célula de titulação e permitir a homogeneização do monossegmento é de 200 μL. Nesse caso, como o volume total de amostra é composto pela amostra propriamente dita e pela solução de cério, podemos trabalhar com uma variação de volume da amostra completando o volume total com solução precursora de cério. O volume mínimo de amostra é aproximadamente de 70 μL, considerando o volume das conexões do injetor e empregando-se o menor comprimento possível para a alça de amostragem.

Como na geração coulométrica não há aumento do volume de amostra depois dessa ter sido injetada no sistema, resta saber como esse volume afeta a homogeneização e o tempo de titulação. Como ficou demonstrado em estudos anteriores (V.3.1.5), quanto maior o volume da amostra maior o número de ciclos

necessários para a homogeneização. Desta forma decidiu-se por trabalhar com o menor volume de amostra possível, ou seja, 80 μL.

V.3.2.8. Amostras de medicamentos

Nesse caso, o procedimento titulométrico utilizado para a localização do ponto final foi baseado na obtenção da curva completa de titulação (Seção II.3).

O sistema foi avaliado através da quantificação de Fe(II) em amostras de complementos alimentares indicados para o tratamento de anemias ferroprivas. Duas amostras também apresentaram ácido ascórbico em sua composição. Neste caso, como não foi investigada uma forma de separação desses dois compostos, ou de eliminação de seu efeito interferente, o valor obtido é, na verdade, uma soma das concentrações, considerando que ambos reagem com estequiometria 1:1 com o titulante gerado coulometricamente, Tabela V.12.

Tabela V.12. Titulação de amostras comerciais a base de Fe(II), volume de amostra 80 μ L; volume total, 230 μL; 6 ciclos de homogeneização; incrementos de 2 segundos e corrente de 1,0000 ± 0,0014 mA para a construção da curva; vazão de 5,5 mL min^{-1}. Método convencional segundo norma da Farmacopéia Britânica.

Amostra	Titulação com o Sistema Proposto	Titulação Manual com Detecção Potenciométrica	Diferença Relativa* (%)
A	(6,411 ± 0,118) x 10^{-3}	(6,559 ± 0,079) x 10^{-3}	-2,25
B	(7,219 ± 0,084) x 10^{-3}	(7,133 ± 0,061) x 10^{-3}	1,22
C	(5,853 ± 0,030) x 10^{-3}	(5,803 ± 0,010) x 10^{-3}	-0.91
D**	(5,091 ± 0,054) x 10^{-3}	(5,025 ± 0,062) x 10^{-3}	-1,32
E**	(4,808 ± 0,074) x 10^{-3}	(4,880 ± 0,452) x 10^{-3}	1,48

* Diferença calculada em relação ao valor de concentração obtido pelo método volumétrico convencional.

** Amostras contendo ácido ascórbico e Fe(II).

V.4. Conclusão parcial

A geração coulométrica com detecção biamperométrica e potenciométrica mostrou-se bastante eficiente quando utilizada em sistemas titulométricos baseados em fluxo monossegmentado.

A geração coulométrica elimina um dos fatores limitantes da titulação em fluxo monossegmentado que é o aumento excessivo do volume do monossegmento com a adição de titulante, além de apresentar as vantagens, há tempo já bastantes conhecidas da geração coulométrica, como a não necessidade de padronização do titulante, e a geração *in situ* do titulante, evitando problemas de armazenamento.

A detecção biamperométrica mostrou-se bastante adequada para a mecanização do sistema já que o comportamento da propriedade acompanhada durante o processo não necessita da utilização de muitos incrementos de titulante para se obter informações suficientes para localização do ponto final. Esse, por sua vez, é obtido por extrapolação evitando assim a necessidade de se obter valores próximos do ponto final, eliminando inclusive a necessidade de um algoritmo para sua localização. Os resultados dos testes com amostras comerciais mostraram boas exatidão e precisão.

A detecção potenciométrica, por outro lado, pode ser utilizada em titulações nas quais não é possível utilizar a detecção biamperométrica, uma vez que essa esta última restringe-se a reações que possuam um sistema redox reversível.

O sistema de titulação com geração coulométrica e detecção potenciométrica foi construído e testado na titulação de Fe(II) em complemento vitamínico empregando-se Ce(IV) gerado coulometricamente mostrando boas exatidão e precisão.

IV.5. Bibliografia

1. Bassett J. , Denney R. C., Jeferry G. H., Mendham J., Vogel Análise Inorgânica Quantitativa, 4ª Ed, Editora Guanabara, Rio de Janeiro – RJ, 1981.
2. Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5ª Ed., Harcourt, Philadelphia, 1998.
3. Nagy G., Fehér Z., Tóth K. e Pungor E., *Anal. Chim. Acta,* **91** (1977) 7.
4. Nagy G., Toth K. e Purgor E., *Anal. Chem.* **47(8)** (1975) 1460.
5. Taylor R. H., Winbo, C., Christian G. D. e Ruzicka J., *Talanta*, **39** (1992) 784.
6. Sawyer, D. T., Experimental Eletrochemistry for Chemists, John Wiley & Sons, New York, 1974
7. Bard, A. J. e Faulkner, L. R., Eletrochemical Methods (Fundamentals and Applications), John Wiley & Sons, New York, 1980
8. Brett, A. M. O. e Brett, C. M. A., Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações, Oxford University Press Inc., New York, 1993
9. Zhac C., Zhang J. C., Song J. F., *Anal. Biochem.*, **297(2)** (2001) 170
10. Zhao C., Song J. F., Zhang J. C., *Talanta*, **59(1)** (2003) 19
11. Icardo M. C. , Estrela E. O., Sajewicz M., *Anal. Chim. Acta.*, **438 (1-2)** (2001) 281.
12. Icardo M. C., Romero D. G., Mateo J. V. G., *Anal. Chim. Acta*, **407 (1-2)** (2000) 187.
13. Matuszewski W., Hulanicki A. e Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, **194** (1987) 269.
14. Pasquini C. e Oliveira W. A., *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2575-2579

15. Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5ª Ed., Harcourt, Philadelphia, 1998.

16. Guenat O. T., van der Schoot B. H., Morf W. E. e Rooij N. F., *Anal. Chem.*, **72** (2000) 1585.

17. Escott R. E. A. e Taylor A. F., *Analyst*, **110** (1985) 847.

18. Dantan N., Kröning S., Frenzel W. e Küpers S., *Anal. Chim. Acta,* **420** (2000) 133.

19. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 2ª ed., vol. 1, Intituto Adolfo Lutz, São Paulo S.P., 1976.

20. Britsh Phamacopoeia 1998, Volume único em cd-rom, Bernan Assoc, Inglaterra, 1998.

Conclusão Final e Perspectivas

Ao final deste trabalho podemos concluir que sistemas baseados em fluxo monossegementado podem ser utilizados para a realização de titulações, onde os preceitos estabelecidos pela IUPAC são obedecidos e o ponto final da titulação é encontrado através de uma relação estequiométrica entre titulante e titulado.

Os resultados, obtidos com a titulação de amostras sintéticas e comerciais, demonstraram que essas titulações podem ser realizadas de forma semelhante às convencionais, somando-se as vantagens do sistema de fluxo monossegmentado, como por exemplo, baixo consumo de reagentes, facilidade de mecanização, facilidade de isolamento do sistema em relação ao ambiente, possibilitando assim a diminuição da contaminação das amostras e reagentes.

Tanto a geração coulométrica quanto a adição volumétrica podem ser utilizadas, obtendo-se precisão e exatidão semelhantes às obtidas em titulações manuais ou com sistemas automáticos em batelada. A geração coulométrica mostrou-se mais atraente pela maior facilidade de mecanização do sistema e por dispensar a utilização de titulantes previamente padronizados.

As três formas de detecção estudadas, a biamperometria, a potenciometria e fotometria, puderam ser perfeitamente adaptadas às células de detecção e apresentaram excelente desempenho em fluxo. A célula de titulação para detecção fotométrica é muito mais simples que as demais, sendo essa sua principal vantagem.

O fato de se utilizar gás como carregador pode gerar problemas, tais como multissegmentação do segmento da amostra, quando este passa pela célula de detecção, assim como alteração na resposta de detectores, principalmente potenciométricos. Isso foi resolvido fazendo-se com que o segmento permaneça constantemente em contato com o detector. Contudo, este procedimento gera uma limitação do sistema. O volume mínimo do monossegmento deve ser suficiente para que seu comprimento seja maior que o da célula de detecção, permitindo, desta forma, que através de movimentos repetitivos de ida e volta do monossegmento entre as chaves ópticas, possa-se realizar a homogeneização do mesmo.

Os algoritmos por aproximações sucessivas e a linearização de Gran foram avaliados quanto à capacidade de acelerarem o processo titulométrico sem perda de exatidão ou precisão. O método de Gran mostrou-se adequado para ser utilizado na previsão e determinação do ponto final no sistema de titulação monossegmentado com detecção potenciométrica. Com apenas três adições no início da curva de titulação é possível a localização do ponto final com uma precisão média de 2,3 %. Quando se utiliza Gran para prever o ponto final e se prossegue com a titulação em torno deste, a precisão média passa a ser de 1,7%. O algoritmo que utiliza aproximações sucessivas é especialmente interessante para titulações onde a faixa de concentração da amostra não é conhecida pelo analista e se torna necessário uma busca rápida da região onde se encontra o ponto final, após a localização desta região o analista pode utilizar este algorítimo para convergir rapidamente para a determinação do ponto final com precisão e exatidão médias de 1,0 %.

Uma deficiência deste sistema, que pode ser considerada em estudos futuros, é a homogeneização do segmento, que é o fator determinante do tempo de titulação. Todas as titulações poderiam ser realizadas com um tempo menor se a homogeneização do segmento fosse mais eficiente. A utilização de um sistema mecânico de homogeneização pode ser estudada no futuro como forma de se transpor este obstáculo. Diminutas barras magnéticas podem, por exemplo, ser utilizadas para aumentar a eficiência de homogeneização no interior do segmento. Ou mesmo um sistema de ultra-som pode ser estudado.

Apesar dos estudos realizados neste trabalho terem se restringido apenas à análises titulométricas, os resultados obtidos e os conhecimentos adquiridos sobre esse sistem: permite que se preveja que a sua utilização seja possível em inúmeros tipos de processos analíticos, como por exemplo, adição de padrão, e qualquer outro processo analítico onde se utiliza uma medida única do sinal gerado pela amostra. A única restrição seria imposta pelo sistema de detecção que dever ser passível de adaptação ao sistema de fluxo. Pode-se então antever que o sistema proposto poderá ser utilizado como um analisador versátil e não apenas como um titulador.