INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

16868

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE TITULAÇÃO POR
PROCURA BINÁRIA, EM FLUXO CONTÍNUO, COM
DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA**

MAURO KORN

Doutorado - Química Analítica

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA

Orientadora

São Paulo

1996

Wedulo 2367602

Assunto: 4.06.03.00-5

4.06.03.10-9

"DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE TITULAÇÃO POR PROCURA BINÁRIA, EM FLUXO CONTÍNUO, COM DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA".

MAURO KORN

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

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

Prof. Dr. Lúcio Angnes
IQ-USP

Prof. Dr. Claudimir Lúcio do Lago
IQ-USP

Profa. Dra. Maria Olimpia Rezende
IQSC - USP

Prof. Dr. Célio Pasquini
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
28 DE FEVEREIRO DE 1996

Ao querido amigo e professor,

Boaventura Freire dos Reis

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis pelas muitas horas agradáveis de discussões e pelas tantas doses de café ou cerveja.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pelo estímulo e amizade.

A todos do CENA - USP, especialmente aos alunos, técnicos e professores da Química Analítica, pela inesgotável paciência.

Especial agradecimento pelos vãos e pousos ao Prof. Dr. Elias Zagatto.

Aos amigos do laboratório do CENA: Paula, Eloisa, Patrícia e Jonas.

A todos os professores do Departamento de Química Fundamental do IQ-USP que contribuíram para a minha formação.

Especial agradecimento, pelo estímulo, à parceira Profa. Dra. Lilian Carvalho (IQUSP).

Ao Prof. Dr. Sérgio Massaro (IQ-USP), pela amizade e divertida troca de figurinhas.

Ao Prof. Dr. Jivaldo Matos, pelo ombro e significativas doses de café, apesar do seu evidente mau gosto clubístico.

Aos amigos do laboratório do IQ-USP: Maria Josefa, Roseli, Joel e Darilena.

Ao sócio Luis Gouveia da Universidade de Lisboa.

Aos Professores Celso Spínola, Jailson Andrade e Merílio Veiga pelo encorajamento e confiança.

Aos colegas do Departamento de Química do CETEBA - UNEB.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos heróis Gal, Allan e Julie, por suportarem a convivência comigo.

RESUMO

O processo de análise química denominado de titulação por procura binária foi desenvolvido e aplicado em sistema de injeção em fluxo. Este procedimento de análise, baseado no método das variações contínuas, procura o menor intervalo em fração volumétrica do titulante, ou da solução da amostra, que contenha o ponto final de uma titulação. Ao ser introduzida alíquota da solução da amostra no percurso analítico, o sinal gerado pelo detector deve ser significativamente diferente daquele gerado com a inserção de uma alíquota da solução do titulante. Neste processo descontínuo, a procura do ponto final segue a lógica binária, reduzindo os incrementos de fração volumétrica, da solução de amostra ou do titulante, em 50%, a cada nova tentativa de procura. Os sinais gerados por um detector espectrofotométrico, acoplado ao sistema de fluxo, eram convertidos em sinais digitais e comparados com os sinais fornecidos pelo detector nas duas tentativas iniciais da procura. Um programa foi desenvolvido para gerenciar este procedimento de titulação, determinando o volume das alíquotas das soluções, para cada tentativa, bem como estabelecendo a rota de procura.

O procedimento foi aplicado à uma série de titulações envolvendo reações de neutralização e complexação. Uma titulação, aplicando este procedimento, pode ser executada em 3 minutos, consumindo aproximadamente 2 cm³ das soluções reagentes. As limitações para a aplicação deste procedimento de análise são discutidas, bem como a inviabilidade de sua aplicação sem o emprego de recursos de automatização.

SUMMARY

A flow injection analytical procedure named as binary search titrimetric process was studied. It was based on volumetric fraction variation methodology. Under its directive, the microcomputer can control the titrand and titrant solutions delivering into the analytical path, by varying both volumetric fractions, following an algorithm based on successive approximation method. Analytical signals assessed from the analog output of the spectrophotometer for each tentatives were converted to digital making use of an interface card, attached in the microcomputer main board. After each solutions handling cycles, the data collected were processed in order to decide about the next tentative to be carried out, obeying the settled binary search algorithm. The feasibility was ascertained by titrating solutions employing neutralization and complexation reactions. The time interval to perform this titration process employing binary search concept was about 3 minutes, consuming *ca* 2 cm³ of reagents solutions. No significant difference at 5 % probability level was observed by comparing of the results obtained applying this procedure with those produced by manual procedures.

SUMÁRIO

CAPÍTULO:	1	Introdução	1
	1.1.	Titulações Volumétricas em Sistemas FIA	5
	1.2.	Automação de Processos de Titulação em Sistemas FIA	10
CAPÍTULO:	2	Fundamentos da Titulação por Procura Binária	15
	2.1.	O Processo de Procura Binária	24
	2.2.	Consumo de Reagentes na Procura Binária	40
CAPÍTULO:	3	Condições Experimentais	42
	3.1.	Instrumentação e Diagrama de Fluxo	42
	3.2.	Sistema FIA e Variáveis Experimentais	46
	3.3.	Métodos de Preparo de Soluções	53

	3.4.	Programa para a Execução das Titulações por Procura Binária	55
CAPÍTULO:	4	Resultados e Discussão	58
	4.1.	Fatores que Afetam o Processo de Titulação por Procura Binária	62
	4.1.1	Número de Passos de Busca do Ponto Final	62
	4.1.2	Formação de uma Sequência	72
	4.1.3	Relevância da Sincronização da Pulsção da Bomba Peristáltica	78
	4.1.4	O Fator de Comparação	81
	4.2.	Critérios para a Viabilização da Titulação por Procura Binária	82
	4.2.1	Modos de Interpretação dos Sinais Gerados pelo Detector	83
	4.2.2	Titulação Fotométrica e Titulação com Detecção Fotométrica do Ponto Final	91

	4.3.	Seleção de Indicadores para o Processo de Titulação por Procura Binária	94
	4.4.	Adicionando Indicadores na Titulação por Busca Binária	97
	4.5.	Aplicando o Conceito de Titulação por Busca Binária	99
	4.6.	O Programa Desenvolvido para Procura Binária	103
	4.7.	Outras Aplicações do Processo de Titulação por Busca Binária	107
CAPÍTULO:	5	Conclusão	111
	5.1.	Trabalhos Futuros	112
CAPÍTULO:	6	Referências Bibliográficas	114
APÊNDICE	1		118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Acessórios empregados em diferentes processos de titulação em sistema de fluxo.	9
Tabela 2.	Valores selecionados para as variáveis operacionais na titulação de solução de ácido clorídrico com hidróxido de sódio pelo processo de procura binária.	58
Tabela 3.	Comportamento de uma titulação de HCl com NaOH pelo método da busca binária.	59
Tabela 4.	Andamento presumível do processo de procura binária na titulação de HCl 0,01 M com NaOH 0,01 M, usando solução de fenolftaleína como indicador.	70
Tabela 5.	Variação do intervalo do conjunto verdade com o avanço do método de busca, para a titulação de solução 0,01 M de HCl com solução 0,01 M em NaOH, empregando fenolftaleína como indicador.	91

Tabela 6.	Valores selecionados para as variáveis operacionais nas titulações de solução de ácido acético com hidróxido de sódio pelo processo de procura binária, empregando diferentes indicadores.	95
Tabela 7.	Concentrações determinadas de ácido acético aplicando o processo de titulação por procura binária com solução padronizada de NaOH 0,09338 M, empregando diferentes indicadores.	96
Tabela 8.	Características dos indicadores ácido - base selecionados.	96
Tabela 9.	Número de soluções a serem preparadas para a realização de uma titulação por busca binária caso o sistema não fosse automatizado.	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Volume de titulante adicionado com o aumento do número de alíquotas, para duas rotinas distintas de titulação.	3
Figura 2.	Diagrama de fluxo do primeiro sistema proposto por Ruzicka e colaboradores.	6
Figura 3.	Um diagrama de fluxo comum para sistemas de titulação volumétrica em fluxo contínuo.	8
Figura 4.	Proposta de diagrama de blocos para um sistema especialista de titulação volumétrica baseado no método de Sagara.	12
Figura 5.	Variação das frações volumétricas das espécies A e B com o volume da solução de B utilizado para o preparo das soluções com volume final igual a 10 cm ³ .	18
Figura 6.	Processo de aproximações sucessivas aplicado no método de titulação por busca binária.	25

Figura 7.	Método esquemático de dois possíveis cursos para o processo de busca binária.	28
Figura 8.	Variação do pH com a fração volumétrica da solução do titulante para titulações de soluções equimolares de ácido forte (HX) com base forte (YOH), seguindo o processo das variações contínuas.	37
Figura 9.	Curvas teóricas de titulação baseadas no processo das variações contínuas. Ácido forte 0,01 M com base forte a) 0,01 M, b) 0,02 M e c) 0,05 M.	38
Figura 10.	Representação de curva teórica da variação de pH com volume adicionado de titulante, para um sistema de titulação de um ácido fraco monoprótico com base forte.	40
Figura 11.	Diagrama de fluxo empregado para o processo de titulação por procura binária.	45
Figura 12.	Diagrama de blocos correspondente ao processo de leitura dos sinais transientes e estabelecimento do máximo.	49
Figura 13.	Esquema do processo de geração de uma sequência	52

baseado no conceito de amostragem por multicomutação.

- Figura 14. Diagrama de blocos global do processo de titulação por busca binária. 53
- Figura 15. Curva típica de titulação por busca binária de uma solução de ácido clorídrico 0,02 M com solução padronizada 0,0100 M de hidróxido de sódio, e fenolftaleína como corante indicador. 60
- Figura 16. Variação do desvio padrão da média do sinal máximo obtido com a fração volumétrica do titulante em cada tentativa da procura, para a titulação de HCl 0,02 M com NaOH 0,0100 M, utilizando fenolftaleína como indicador. 61
- Figura 17. Variação do incremento na fração volumétrica em função dos passos de busca. 64
- Figura 18. Apresentação esquemática da variação do intervalo de tempo de acionamento de um conjunto de válvulas (V1-V2 ou V1-V3) solenóides com a tentativa de procura. 67
- Figura 19. Representação gráfica da variação do sinal gerado pelo 69

detector em função da fração volumétrica da solução 0,01002 M de NaOH, para titulações por procura binária de soluções de HCl (a) 0,15 M, (b) 0,01 M e (c) 0,001 M.

- Figura 20. Variação do intervalo de fração volumétrica de NaOH, que contém a proporção estequiométrica, em função do número de passos de busca. 71
- Figura 21. Esquematização do processo de dispersão mútua no percurso analítico quando é empregado o conceito de amostragem binária. 74
- Figura 22. Variação do erro analítico em função do número de pulsos. 75
- Figura 23. Variação do sinal de absorvância gerado pelo espectrofotômetro com o comprimento do percurso analítico. 76
- Figura 24. Variação da vazão produzida por uma bomba peristáltica em função do tempo. 79
- Figura 25. Variação do volume amostrado em função da posição do rolete, expresso em tempo, no início da amostragem. 80

Figura 26.	Variação do pH com a fração volumétrica para titulação de neutralização.	84
Figura 27.	Resposta a presença de coloração em função da fração volumétrica do titulante para o processo de titulação de solução de 0,01 M em HCl por procura binária.	85
Figura 28.	Trânsito de informações entre as partes componentes do sistema de titulação por procura binária.	86
Figura 29.	Função limiar aplicada comumente em circuitos digitais.	87
Figura 30.	Processo de busca implementado para a titulação por procura binária, conforme tabela 4, de solução 0,01 M de HCl com solução 0,01 M em NaOH, empregando fenolftaleína como indicador.	90
Figura 31.	Variação da absorvância na titulação por procura binária de solução amoniacal 0,1 M de Cu(II) com a fração volumétrica da solução 0,050 M de EDTA.	94
Figura 32.	Diagrama de fluxo opcional para o sistema de titulação por procura binária.	100

Figura 33.	Diagrama de fluxo alternativo para titulações de uma série de soluções de amostras aplicando o conceito de procura binária.	105
Figura 34.	Diagrama de blocos simplificado para o processo alternativo de busca binária.	106

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas para a automação de processos volumétricos de análise química, tem gerado interesse em pesquisadores desde o início do século. Inicialmente foram desenvolvidos processos de automatização nas etapas de introdução do titulante¹⁻⁶ e no sistema de detecção do ponto final das titulações.

O sistema desenvolvido por Ziegel¹ é reconhecido como a primeira tentativa de automação das análises volumétricas. Neste sistema, reportado na segunda década deste século, é executada a titulação de uma solução de dicromato usando uma solução padronizada de íons Fe(II), sendo automatizado o controle de adição do titulante. Assim, o controle manual de uma bureta foi substituído por um sistema eletromagnético para gerir o escoamento do titulante.

Ainda na primeira metade deste século foram propostos uma série de artifícios para automação de titulações com detecção potenciométrica do ponto estequiométrico²⁻⁵. Entre as diversas propostas de automação, a apresentada por Lingane⁵ deve ser destacada, uma vez que é ainda hoje, a mais empregada nos laboratórios de análise química. Este titulador desenvolvido era baseado em uma bureta de pistão, diminuindo sensivelmente o volume mínimo da solução do titulante que poderia ser adicionado à solução da amostra. A bureta de pistão foi construída a partir de uma seringa hipodérmica de 50 mL, cujo êmbolo era movimentado, a velocidade constante, através de um parafuso conectado a um motor.

A possibilidade de amostrar alíquotas de volumes menores do titulante com maior precisão pode ser evidenciada com a grande evolução do sistema, proposto por Lingane, para titulações. Baseado neste conceito e somando o desenvolvimento tecnológico nas áreas da eletrônica e da mecânica, os motores de passo produzidos atualmente permitem a adição de alíquotas de volumes ainda menores, possibilitando adições reprodutíveis da ordem de 1 mm^3 .

Durante a década de 60 foram propostos diversos tituladores verdadeiramente automáticos baseados em processamento contínuo ou descontínuo das amostras. Estes tituladores, por excelência, não necessitavam de nenhuma operação manual e, apresentavam como principal campo de aplicação o controle de processos industriais na própria área de produção das empresas⁶.

Até esta época o conceito das operações envolvidas no processo titulação não havia sido modificado. Este processo de análise era executado seguindo a mesma rotina: selecionado o sistema de detecção do ponto final, era tomada uma alíquota de volume conhecido da solução da amostra e, sob constante agitação, adicionadas alíquotas da solução titulante até que fosse atingido o ponto final da titulação. Os avanços tecnológicos incorporados a esta técnica analítica buscavam diminuir o volume das alíquotas da solução titulante adicionadas ao sistema em determinação, para conseqüentemente, diminuir a incerteza do processo de análise. Na Figura 1 é esquematizado o aumento na exatidão do processo de titulação em função da potencialidade do sistema em amostrar alíquotas de menores volumes. A Figura 1 exemplifica duas rotinas de titulação, nas quais são adicionadas alíquotas de volume constante de 2 cm^3 e 1 cm^3 da solução do titulante à solução da amostra.

Assumindo que o volume total da solução do titulante que deve ser adicionado para atingir o ponto estequiométrico é de $11,7 \text{ cm}^3$. Para as duas situações exemplificadas, o ponto estequiométrico é localizado após a adição de 12 cm^3 da solução do titulante. Como para o primeiro caso o volume de cada alíquota é de 2 cm^3 , o volume correspondente ao ponto estequiométrico seria de $11 \pm 1 \text{ cm}^3$. Para o segundo caso, o volume estabelecido de titulante seria de $11,5 \pm 0,5 \text{ cm}^3$. Assim, reduzindo os incrementos em 50 %, o valor da incerteza no volume é reduzido na mesma ordem. Com base neste fato, muito esforço foi canalizado para fornecer condições de serem adicionados volumes cada vez menores da solução titulante.

A precisão no volume de titulante adicionado em cada alíquota é irrelevante nos procedimentos convencionais de titulação, uma vez que através da escala das buretas, após prévia calibração, pode ser determinado o volume total da solução do titulante adicionado.

Figura 1. Volume de titulante adicionado com o número de alíquotas para duas rotinas distintas de titulação. Barras brancas = alíquotas de 1 cm^3 . Barras pretas = alíquotas de 2 cm^3 . V = volume do titulante. N = número de alíquotas. V_e = volume no ponto estequiométrico ($11,7 \text{ cm}^3$).

Uma nova fase no processo de automação de titulações volumétricas pôde ser verificada com a proposição de Blaedel e Laessig⁷ de executar esta metodologia em sistema de fluxo contínuo. Neste procedimento de análise química as soluções da amostra e do titulante fluíam para uma câmara de mistura onde a reação química se processava. O conceito desta metodologia de análise volumétrica foi baseado na variação das proporções molares da amostra e do titulante na câmara de mistura. A variação de proporção era obtida alterando a vazão da solução do titulante e mantendo constante a vazão da solução da amostra. O produto da interação entre as soluções era, então, continuamente encaminhado no percurso analítico para um detector espectrofotométrico. Este, por sua vez, ao gerar os sinais fornecia as condições necessárias para a determinação da concentração da espécie em análise.

O sistema de titulação volumétrica proposto por Blaedel e Laessig foi uma das metodologias precursoras da análise em fluxo contínuo (CFA), que por sua vez foi um dos alicerces para o desenvolvimento do processo de análise por injeção em fluxo (FIA)⁸.

As inúmeras possibilidades de aplicação de análise em fluxo, e sua difundida maleabilidade foram anteriormente constatadas por Blaedel e Hicks⁹, quando um sistema de análise em fluxo contínuo, similar ao empregado para as titulações, pôde ser utilizado para determinar a velocidade de reações químicas.

O processo de titulação de Blaedel e Laessig⁷ revolucionou o procedimento clássico de titulação ao estender o conceito de quantidade do titulante adicionado de volume para vazão. Contudo, o elevado consumo de amostra é uma limitação desta técnica, visto que a corrente

de amostra mantinha, continuamente, a célula de detecção preenchida com solução.

1.1. Titulações Volumétricas em Sistemas FIA

Um novo impulso foi dado aos métodos de análise química em fluxo com o advento da técnica FIA, na qual uma alíquota de volume conhecido da amostra é inserida no percurso analítico e se dispersa no fluido carregador.

O conceito de geração de gradiente de concentração para a execução de titulações volumétricas, sugerido por Fleet e Ho¹⁰, foi a base conceitual para a implementação do primeiro processo de titulação volumétrica empregando análise por injeção em fluxo. Este procedimento, relatado por Ruzicka e colaboradores¹¹, proporcionou uma mudança nos processos das análises volumétricas. Este procedimento foi desenvolvido baseado na característica, comum aos sistemas de análise por injeção em fluxo, de gerar um gradiente de concentração reprodutível, a partir da dispersão parcial de uma alíquota de amostra introduzida em uma corrente fluxo não segmentada.

O diagrama de fluxo apresentado na Figura 2, representa o primeiro sistema proposto de titulação volumétrica em sistema FIA¹¹. Para este sistema, a determinação da concentração da espécie em análise é conduzida através da interpolação do valor referente a largura do sinal transiente, em uma curva de calibração construída a partir de soluções de referência. De modo mais preciso, a razão estequiométrica entre titulante e analito é definida por uma relação matemática entre a variação da

largura do sinal transiente com o logaritmo da concentração da espécie de interesse.

Figura 2. Diagrama de fluxo do primeiro sistema proposto por Ruzicka e colaboradores¹¹. P = bomba peristáltica; R = reator; D = detector; W = descarte; G = câmara de dispersão de volume conhecido; S = ponto de introdução de volume conhecido da alíquota da amostra; e f_A = vazões de bombeamento do titulante.

O mesmo conceito de titulação foi ainda empregado para a elaboração de outros processos^{12, 13}. Esta metodologia de análise química provocou uma grande polêmica entre diversos autores, sobre a viabilidade do emprego do termo titulação a uma técnica onde as concentrações do analito e do titulante é que são equivalentes¹²⁻¹⁵. Afetada, ou não, por esta polêmica poucas aplicações deste procedimento de análise volumétrica foram posteriormente reportadas, apesar de abrir um campo amplo de pesquisas na área de análise em injeção em fluxo.

O conceito de titulação volumétrica em fluxo contínuo, implementado por Blaedel e Laessig^{7, 16}, foi revisitado por Martinez-

Calatayud *et al*¹⁷. Estes autores apresentaram uma metodologia para a titulação de ácidos ou bases pouco dissociadas em fluxo contínuo, empregando curvas de titulação linearizadas. Nesta metodologia, a mistura dos fluxos das soluções do titulante e do analito foi feita através de uma confluência e, o sistema foi concebido de tal forma que permitisse a variação manual da vazão de bombeamento da solução titulante, mantendo constante a vazão de bombeamento da solução do analito. Desta forma, para um dado intervalo de tempo qualquer, a quantidade de reagente misturado ao analito variava proporcionalmente com a vazão estabelecida para o titulante.

Este procedimento de titulação volumétrica em fluxo contínuo foi automatizado¹⁸⁻²¹, através do controle da variação da vazão da solução do titulante em função do tempo. O controle da vazão foi realizado conectando uma ou duas bombas peristálticas a uma interface de potência.

Ambos os conceitos podem ser associados a um conjunto de pressupostos comuns a quaisquer métodos de titulação volumétrica em sistemas de fluxo contínuo e que são apresentados no diagrama de fluxo da Figura 3 e na Tabela 1. Para os sistemas de titulação em fluxo contínuo existem, normalmente, duas linhas de fluxo distintas por onde são escoadas, por exemplo, as soluções da amostra e do titulante. Estas linhas de fluxo devem se encontrar em **z**, afim de produzir algum nível de interação química entre as soluções geradoras da corrente de fluxo resultante. A interação entre as soluções pode ser favorecida pelo emprego de algum dispositivo que facilite a dispersão, ou mistura, das soluções originais. A solução resultante da mistura é conduzida, através de fluxo contínuo, para um detector **D** que tenha capacidade de gerar

sinais, possibilitando a indicação direta ou indireta da concentração do analito na amostra em estudo.

Figura 3. Diagrama de fluxo comum para sistemas de titulação volumétrica em fluxo contínuo. **B** = bobina de reação; **D** = detector; **W** = descarte; **x**, **y**, **z** e **r** = aparatos variados como especificado na Tabela 1.

Tabela 1. Aparatos empregados em diferentes processos de titulação em sistemas de fluxo. x , y , z e r , conforme a Figura 3.

Autores	Referência	x	y	z	r
Blaedel e Laessig	7	ne	ne	câmara de mistura	ne
Ruzicka, Hansen e Mosbaek	11	bomba peristáltica	seringa	câmara de dispersão + confluência	ne
Ramsing, Ruzicka e Hansen	12	bomba peristáltica	válvula rotária + câmara de dispersão	confluência	ne
Marcos, Ríos e Valcárcel	18, 19	bomba peristáltica (vazão constante)	bomba peristáltica (vazão variável)	confluência	ne
Yarnitzky, Klein e Cohen	20, 21	bomba peristáltica (vazão variável)	bomba peristáltica (vazão variável)	confluência	ne
Bartrolí e Alerm	22	bomba peristáltica	bureta automática	confluência	ne
Bartrolí, Alerm, Garcia-Raurich e Masip	23	bomba peristáltica	bureta automática	confluência	ne
Agudo, Marcos, Ríos e Valcárcel	24	bomba peristáltica (vazão variável)	bomba peristáltica (vazão variável)	confluência	ne
Sagara, Kobayashi, Tajima, Ijyuin, Yoshida, Ishii e Ueno	25	ne	bureta de precisão	câmara de mistura	alça de circulação
Korn, Gouveia, de Oliveira e Reis	26	válvula solenóide	válvula solenóide	confluência	bomba peristáltica
Fuhrmann e Spohn	27, 28	mini bomba	mini bomba	confluência	ne

ne = não empregado

Os conceitos que nortearam o estabelecimento dos procedimentos de titulação volumétrica em sistemas FIA, podem ser agrupados em 3 conjuntos distintos:

- i) geração de gradiente de concentração^{10-13, 22, 23, 29};
- ii) variação da vazão da solução da amostra e/ou do titulante para gerar gradiente de concentração^{17-20, 24, 27, 28, 30};
- iii) introdução de volume discreto de titulante em zona de fluxo circulante²⁵.

1.2. Automação de Processos de Titulação em Sistemas FIA

Todos os sistemas de análise em fluxo contínuo apresentam algum grau de automatização. Isto se deve ao fato da etapa de medição do sinal analítico ser realizada em linha, sem que ocorra qualquer intervenção do operador entre as etapas de amostragem e de medição³¹. Tomando como exemplo o método de titulação espectrofotométrica em fluxo circulante²⁵ de uma solução de íons zinco com EDTA, pode ser evidenciado o alto grau de automação que este processo atingiria. A titulação volumétrica em questão foi baseada na adição de microvolumes de titulante à alíquota de amostra, sendo a homogeneização, das soluções de amostra e titulante, efetuada através da circulação de todo o volume por um tubo capilar cuja superfície interna havia sido recoberta de sílica.

A automatização deste procedimento de análise química por titulação pode ser efetivada empregando o mesmo conceito aplicado por Olim e Wikmark³² no desenvolvimento de um sistema para a determinação de solubilidade. Neste projeto o controle de uma bureta de pistão, para a adição de volumes do solvente em uma cubeta contendo o

soluto, era realizado através do sinal gerado por um eletrodo íon seletivo imerso na mesma. O sistema de análise, ao receber a informação de que havia sido atingida a estabilidade do sinal analítico, respondia com o acionamento da bureta. Permitindo a introdução de uma nova alíquota, com volume previamente estabelecido, do reagente ao meio de análise. Traduzindo, Olim e Wikmark³², desenvolveram um sistema especialista³³.

A elaboração de um sistema especialista para o processo de titulação volumétrica desenvolvido por Sagara *et al*²⁵, poderia seguir o diagrama de blocos apresentado na Figura 4. Para a execução deste processo de titulação é necessário que tanto o detector como a bureta estejam conectados a um computador.

O trânsito de informações entre os instrumentos de análise química, os dispositivos mecânicos e o computador é garantido pelas interfaces³⁴. As interfaces têm por função condicionar sinais elétricos. Assim, uma interface possibilita aumentar a diferença de potencial para o acionamento de uma válvula solenóide, filtrar sinais provenientes de um detector, diminuir a corrente, etc. Os conceitos envolvidos no interfaceamento são dois: i) os sinais usados para comunicação e ii) a transformação destes sinais em funções mecânicas ou outras.

Para efeito de comunicação existem soluções padronizadas, como o *American Standard Code for Information Interchange* (ASCII), o *Extended Binary Coded Decimal Interchange Code* (EBCDIC)³⁵ e o recente UNICODE. Contudo para a transformação dos sinais em funções mecânicas, o grau de generalização é bastante reduzido, uma vez que a automação da adição de um titulante em um processo de titulação volumétrica é bastante diferente das condições necessárias para a

automação do controle de injeção de amostra e de temperaturas requeridos para uma análise cromatográfica³⁶.

Figura 4. Proposta de diagrama de blocos para um sistema especialista de titulação volumétrica baseado no método de Sagar²⁵.

Propostas de automação de processos de titulação em sistema FIA tem sido reportadas. Algumas dessas propostas utilizam sistemas que aplicam o conceito de variação da proporção entre as quantidades de amostra e do titulante a partir da variação da razão entre as vazões de bombeamento de suas soluções. Sistemas baseados nesse conceito têm sido implementados independentemente pelo grupo espanhol da

Universidade de Córdoba^{18, 19, 24} e pelo grupo da Universidade de Haifa, em Israel^{20, 21}.

Uma dificuldade na implementação da automação destes processos está relacionada com a forma como é executada a variação das vazões de bombeamento das soluções da amostra e do titulante. Variações lineares e contínuas das vazões de bombeamento das soluções podem desfavorecer a determinação da proporção correspondente ao ponto estequiométrico. Do momento em que as soluções se encontram na confluência até a solução resultante da mistura alcançar a célula de detecção existe um intervalo de tempo correspondente ao trânsito da solução pelo percurso analítico. Portanto deve ser efetuada uma subtração deste intervalo de tempo de forma que o sistema - computador possa determinar as vazões de bombeamento das soluções no momento em que estas se encontraram na confluência.

A proposta do grupo de Haifa²⁰, variando exponencialmente as vazões de bombeamento das soluções, tende a atenuar este obstáculo. Nas proximidades do ponto estequiométrico a variação das vazões em função do tempo é pequena criando facilidades para o operador em determinar a proporção estequiométrica entre as soluções da amostra e do titulante.

Por sua vez, a metodologia de análise volumétrica desenvolvida nesta tese, denominada de titulação por procura²⁶ binária, pode ser classificada como um processo de titulação descontínuo em sistema FIA. O processo de localização da proporção estequiométrica entre as soluções da amostra e do titulante neste procedimento é executado em passos, aqui denominados de tentativas. A variação das proporções volumétricas em cada tentativa é realizada alterando os intervalos de

tempo que um conjunto de válvulas solenóides permanece acionada, mantendo constante a vazão. O método é estabelecido sobre uma série numérica que define os intervalos de tempo de acionamento das válvulas solenóides. A titulação por procura binária pode ser executada em 3 minutos, com consumo das soluções reagentes de cerca de 2 cm³. As vantagens e limitações do método foram averiguadas e são apresentadas ao longo da tese.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DA TITULAÇÃO POR PROCURA BINÁRIA

O procedimento de titulação por procura binária é baseado operacionalmente no método das variações contínuas, aplicado para a determinação da estequiometria de compostos de coordenação. Este método é atribuído a Job³⁷, sendo posteriormente modificado por Vorburgh e Copper³⁸.

Para a determinação da estequiometria de compostos de coordenação é requerido o preparo de uma série de soluções com o mesmo volume final. Estas soluções são preparadas de forma que a soma dos volumes das alíquotas das soluções contendo o íon central e o ligante seja sempre a mesma, variando as razões volumétricas entre as soluções contendo o íon central e o ligante. Assim, cada uma das soluções preparadas apresentará diferente valor de fração volumétrica da solução contendo a espécie química eleita como espécie de controle, íon metálico ou ligante.

As soluções, assim preparadas, são levadas a um detector espectrofotométrico, sendo posteriormente construída uma curva que relaciona a variação do sinal gerado pelo detector com a fração volumétrica do ligante, em um dado valor de comprimento de onda.

Caso, no comprimento de onda selecionado, apenas a espécie complexa absorver, o detector produzirá sinal igual a zero, quando forem medidas as absorvâncias das soluções com fração volumétrica da solução

do ligante igual a 0 ou 1. Partindo da mesma lógica, quanto maior a concentração do complexo formado, tanto maior será o sinal de absorvância gerado pelo detector. A curva que relaciona a variação da absorvância com a fração volumétrica de uma das espécies reagentes, íon central ou ligante, selecionada como espécie controle, apresentará um aumento do sinal com o aumento da fração volumétrica até que seja atingido o máximo de absorvância. Aumentando ainda mais a fração volumétrica da espécie controle, o sinal gerado pelo espectrofotômetro será reduzido, uma vez que a concentração do composto de coordenação nas soluções preparadas irá diminuindo até o caso extremo, no qual a fração volumétrica da solução controle assumir o valor 1.

Extrapolando as duas semi retas uma passando pelo ponto $[A = 0 \text{ e } F = 0]$ e outra passando pelo ponto $[A = 0 \text{ e } F = 1]$, haverá um ponto de encontro entre as duas retas. A localização deste ponto será tão mais exata quanto maior a estabilidade do composto de coordenação formado. O mesmo ocorrendo quando é aplicado, ao invés do método das variações contínuas, o método da razão das tangentes^{39,40}. O valor da fração volumétrica correspondente ao ponto de interseção das duas semi retas é empregado para o cálculo da proporção estequiométrica entre o íon metálico e o ligante no complexo em avaliação.

O método das variações contínuas pode ser mais facilmente compreendido através de um exemplo, no qual o objetivo é determinar a estequiometria do composto de coordenação AB_n , formado pela reação:

onde **A** é o íon central, **B** o ligante e n o número de ligantes que se associam ao íon central para a formação do complexo. Caso a solução contendo o ligante **B** seja definida como solução de controle, a solução que corresponderia a fração volumétrica da espécie-controle igual a zero seria a solução de **A**. Em oposição, sendo a fração volumétrica da solução de controle igual a 1, a solução apresentará a mesma concentração que em **B**. A fração volumétrica da espécie controle, **B**, é calculada como mostra a equação 1,

$$F_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 1}),$$

onde V_A e V_B são os volumes das alíquotas das soluções de **A** e **B**, respectivamente, usados para preparar quaisquer das misturas. A soma das frações volumétricas das soluções de **A** e **B** sendo sempre igual a 1 e mantendo inalterado o volume final das soluções após a mistura, a variação das frações volumétricas das soluções em função do volume das alíquotas das espécies químicas usado no preparo das soluções finais é apresentado na Figura 5.

Figura 5. Variação das frações volumétricas das espécies **A** e **B** com o volume da solução de **B** utilizado para o preparo das soluções com volume final igual a 10 mL. F = fração volumétrica. V = volume da espécie **B** em cm³.

A concentração do complexo formado em qualquer das soluções pode ser expressa, de forma simplificada, pela equação 2, se $F_A \cdot C_A$ for maior que $F_B \cdot C_B/n$, ou pela equação 3, caso $F_A \cdot C_A$ seja menor que $F_B \cdot C_B/n$,

$$[AB_n] = F_B \cdot C_B \cdot \frac{1}{n} \quad (\text{Eq. 2}),$$

$$[AB_n] = F_A \cdot C_A \quad (\text{Eq. 3}),$$

onde C_A e C_B são as concentrações das soluções originais do íon central e do ligante; $[AB_n]$ é a concentração no equilíbrio do complexo em estudo; F_A e F_B são as frações volumétricas das soluções de **A** e **B**. As equações

2 e 3 são simplificadas, uma vez que não levam em conta a instabilidade do complexo formado nas condições do meio. Como, para o exemplo, a um dado comprimento de onda apenas o complexo absorve radiação, a relação entre o valor de absorvância gerado pelo detector (**A**) e a concentração do complexo pode ser expressa como na equação 4,

$$\mathbf{A} = \varepsilon \cdot b \cdot [\mathbf{AB}_n] \quad (\text{Eq. 4}),$$

onde ε é a absortividade molar do complexo; e b designa o caminho ótico. Pelas equações 2, 3 e 4 pode ser previsto que a curva que representa a variação da absorvância em função da fração volumétrica da solução contendo a espécie de controle (**B**) é ascendente enquanto F_A é maior que F_B/n , e se mostra descendente para valores de F_B maiores que $F_A \cdot n$, caso sejam iguais as concentrações de C_A e C_B . A fração volumétrica correspondente ao ponto de interseção das duas semi retas, uma passando pelo ponto $F = 0$ e a outra por $F = 1$, é designada por F_m . Este ponto, onde $dA/dF = 0$, pode ser relacionado com o número de ligantes (n), como mostra a equação 5, permitindo a determinação da estequiometria do complexo.

$$F_m = \frac{n}{n+1} \quad (\text{Eq. 5})$$

A relação entre a fração volumétrica correspondente ao ponto de máxima absorvância **m** e o número de ligantes n é determinada para as condições em que as equações 2 e 3 se igualam. Como para qualquer situação a soma das frações volumétricas é igual a unidade ($F_A + F_B = 1$) e sendo $C_A = C_B$, no ponto **m** igualando as equações 2 e 3 temos que

$F_{B,m} = n.F_{A,m}$. Assim, as frações volumétricas de ambas espécies em **m** são expressas por $F_{A,m} = 1/(n+1)$ e $F_{B,m} = n/(n+1)$.

Com base nas considerações feitas anteriormente, relacionadas com o volume final das soluções preparadas e com a soma das frações volumétricas, pode ser afirmado que a concentração analítica da espécie **A** em qualquer uma das *j* soluções preparadas, $C_{A,j}$, é expressa pela equação 6,

$$C_{A,j} = C_A \cdot V \cdot F_{A,j} \quad (\text{Eq. 6}),$$

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

onde C_A é a concentração original do reagente **A**, V é o volume final das soluções e $F_{A,j}$ é a fração volumétrica da espécie **A** na solução *j*. A fração volumétrica da espécie **B** na mesma solução, pode ser relacionada com a mesma variável $F_{A,j}$ ($F_{B,j} = 1 - F_{A,j}$). Desta forma a concentração $C_{B,j}$ pode, também, ser expressa em função de $F_{A,j}$, como na equação 7,

$$C_{B,j} = C_B \cdot V \cdot (1 - F_{A,j}) \quad (\text{Eq. 7}).$$

O número de ligantes associados ao íon central no complexo AB_n pode ser determinado pela razão entre as concentrações de **A** e **B** no ponto onde se interceptam as duas retas. Quando as concentrações de **A** e **B** nas soluções originais são iguais, e com base na equação 5, *n* pode ser obtido a partir das razões entre as frações volumétricas, como expressa a equação 8,

$$n = (1 - F_{A,m}) / F_{A,m} \quad (\text{Eq. 8}).$$

Como citado anteriormente, a operacionalização da titulação por procura binária apresenta similaridades com a metodologia das variações contínuas, empregada para a determinação da estequiometria de compostos de coordenação. Similarmente, (i) devem ser preparadas uma série de soluções com diferentes proporções volumétricas das soluções da amostra e do titulante; (ii) as soluções preparadas devem apresentar o mesmo volume final; e, (iii) as soluções de partida, utilizadas para o preparo das misturas, devem ser as mesmas, não sendo sujeitas a diluições prévias.

De outro modo, os parâmetros necessários para sua aplicação são os mesmos empregados em qualquer processo de titulação, ou seja, é imprescindível que seja previamente conhecida a estequiometria da reação e deve ser garantido que no ponto estequiométrico ocorrerá uma transição abrupta de alguma grandeza física possível de ser monitorada por algum instrumento de medição. Uma das grandezas físicas em condições de ser monitorada é a absorvância. Assim ocorrendo, detectado o ponto de transição, F_e , é possível determinar a concentração absoluta ou relativa da espécie em análise.

Conhecida a concentração do titulante (C_T), a concentração da amostra (C_A) pode ser calculada pela equação 9,

$$C_A = (C_T / n) \cdot ((1 - F_{A,e}) / F_{A,e}) \quad (\text{Eq. 9}),$$

onde $F_{A,e}$ é a fração volumétrica da amostra na proporção em que ocorreu uma alteração abrupta no valor de uma grandeza física em monitoramento; e n a proporção estequiométrica da espécie formada entre a espécie de interesse e o titulante.

Enquanto que para a determinação da estequiometria de compostos de coordenação o método de Job pode ser operacionalizado sem grandes dificuldades, o mesmo não acontece quando este procedimento é aplicado para titulações volumétricas.

No caso da determinação da estequiometria de compostos de coordenação, o objeto em análise é o cálculo do parâmetro n . Se o complexo em estudo não apresenta ligações intermetálicas, a razão entre as frações volumétricas da solução contendo o ligante e da solução do íon central pode assumir apenas alguns poucos valores, visto que n é um número que pertence ao conjunto dos números inteiros e, necessariamente positivo. Assim, se a fração volumétrica relativa ao ponto em que $dA/dF = 0$ apresenta valor de 0,52, pode ser assumido que o valor de n é igual a 1. A imprecisão pode ser resultado do número reduzido de soluções avaliadas, de erros inerentes aos processos de extrapolação e da estabilidade reduzida do complexo formado.

A mesma possibilidade de aproximação de valores não é aceitável para a determinação da concentração de uma espécie química por titulação. No caso das titulações, a única certeza possível de ser assumida é de que o valor da concentração da espécie de interesse na solução da amostra pertence ao conjunto dos números reais e positivos. Assim, em um processo de titulação empregando a lógica das variações contínuas, a fração volumétrica da solução titulante no ponto final sendo igual a 0,52 induz a um valor de concentração da espécie química de interesse na solução da amostra significativamente diferente do obtido caso a fração volumétrica seja 0,51. No caso da estequiometria da reação de titulação ser 1:1, a diferença entre as razões de concentração para os valores de fração volumétrica 0,52 e 0,51 corresponderia a cerca de 4 %.

Partindo deste pressuposto, o operador deveria preparar, antecipadamente, um número muito grande de soluções com diferentes proporções das soluções originais do titulante e do analito, para garantir o sucesso na aplicação deste método. Isto é fato, visto que seria necessário preparar 101 soluções com variações em fração volumétrica de 0,01 para suprir todas as possíveis misturas de $F = 0$ até $F = 1$, assumindo incerteza da ordem de 4 %, na melhor das condições. Esta é a dificuldade da aplicação desta metodologia de titulação, caso não sejam aproveitados recursos de automação.

Várias seriam as opções de automação deste processo de titulação, seja empregando sistemas estacionários, ou sistemas de fluxo contínuo, partindo do processamento contínuo ou descontínuo das amostras^{30, 41}. Para este trabalho optou-se por um processo de titulação volumétrica em fluxo contínuo seguindo a lógica da procura binária²⁶.

Como discutido anteriormente, a análise sendo executada passo a passo, o sistema deve gerar um número elevado de misturas de alíquotas com variadas proporções volumétricas das soluções da amostra e do titulante, para garantir uma incerteza mínima na concentração da espécie química em determinação. É óbvio que aumentando o número de soluções a serem preparadas e monitoradas, maior será o período necessário para a execução da análise. A aplicação do conceito de procura binária, como gestor deste processo de titulação volumétrica, reduz significativamente o tempo de análise, sem comprometer a exatidão requerida para esta classe de análise química⁴².

2.1. O Processo de Procura Binária

A concentração de uma espécie em análise por titulação volumétrica convencional⁴³ é determinada através de comparações imediatas e sucessivas da solução na qual são adicionadas as alíquotas do titulante⁴⁴. Em outras palavras, quando é empregado um indicador externo, a coloração que a solução adquire após a adição de um volume do titulante é comparada com a coloração da solução antes da introdução deste volume. Caso a coloração da solução antes e após a adição da alíquota da titulante seja a mesma, o operador segue introduzindo a solução do titulante. A comparação e adição de alíquotas são etapas repetidas até que ocorra uma variação abrupta da coloração, indicando que o ponto final da titulação foi atingido, caso esta coloração persista. A lógica deste procedimento é similar àquela apresentada no diagrama de blocos da Figura 4.

Em uma titulação direta, onde são duas as espécies químicas reativas ($i = 2$), titulante e titulado, a espécie x reage com a espécie y , produzindo uma mudança em um parâmetro físico-químico, provocando uma variação no sinal (S) gerado pelo detector.

A titulação volumétrica por busca binária consiste na procura da menor variação da fração volumétrica das soluções, titulante e titulado, que produza uma transição no sistema químico em análise. Caso o processo de procura seja monitorado através de um espectrofotômetro, o sistema averigüa transição na coloração do meio. Como no método das variações contínuas, o processo de procura binária foi implementado mantendo constante a soma do volume das alíquotas de titulante e

titulando e variando, para cada passo da busca do ponto de transição, as frações volumétricas das soluções que contém as espécies x e y .

A busca binária é um processo de aproximações sucessivas⁴⁵. Na Figura 6 são apresentados todos os possíveis valores de fração volumétrica que podem ser obtidos com esta lógica até o sétimo ciclo de procura do ponto final.

Figura 6. Processo de aproximações sucessivas aplicado no método de titulação por busca binária. F = fração volumétrica. N = ciclo de procura.
 ● = Valores possíveis de fração volumétrica até o sétimo ciclo de busca do ponto final; — = rotas de aproximação.

Sendo x a espécie química controle, normalmente o titulante, para os dois primeiros passos da procura do ponto de transição, as frações volumétricas da espécie x , $F_{x,0}$ e $F_{x,1}$, têm sempre os valores 0 e 1, respectivamente. Assim, para o primeiro passo da procura, a solução resultante é constituída exclusivamente da solução que contém a espécie y e, para o segundo passo, $F_{x,1} = 1$, a solução resultante é uma alíquota, de igual volume, da solução original que contém a espécie química x . Os sinais gerados por um detector fotométrico, para estas duas tentativas iniciais, S_0 e S_1 , devem ser nitidamente diferentes. Como, por princípio, a fração volumétrica é uma grandeza adimensional, e para qualquer situação seu valor não pode ultrapassar os limites entre 0 e 1, também pode ser assumido que os sinais fotométricos S_0 e S_1 , correspondentes aos limites superior e inferior da escala de fração volumétrica, são o maior e o menor sinal possíveis de serem gerados pelo detector.

Definido nos dois passos iniciais da procura o comportamento do sistema para todo o universo de valores de fração volumétrica (de zero até um), o processo de procura binária é realizado reduzindo à metade o conjunto de valores possíveis de fração volumétrica que contenha a transição em cada tentativa j de busca. A lógica do processo a cada passo de procura segue a expressão apresentada na equação 10. Este procedimento é realizado a fim de determinar um intervalo, tão pequeno quanto o estipulado, de fração volumétrica que provoque variação no sinal gerado pelo detector.

$$F_{x,j} = F_{x,j-1} \pm 2^{-j}, \quad \text{para } j \geq 3 \quad (\text{Eq. 10})$$

O mínimo da função é estabelecido pela interpolação de valores de fração volumétrica⁴⁵, dentro do conjunto de valores definidos nas duas tentativas iniciais da procura binária, $F_{x,0}$ e $F_{x,1}$.

A partir da terceira tentativa, j maior que 2, a rota de procura do menor intervalo de fração volumétrica que contenha a transição de coloração, é definida pelo processamento do sinal gerado pelo detector. De forma mais específica, a procura é realizada pela comparação do sinal gerado com um valor limiar, S_C , calculado pelos sinais gerados nas duas primeiras tentativas de busca, S_0 e S_1 , como descrito nas equações 11 e 12.

$$\text{Caso } S_0 < S_1: \quad S_C = S_0 + f.(S_1 - S_0) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\text{Caso } S_0 > S_1: \quad S_C = S_1 + f.(S_0 - S_1) \quad (\text{Eq. 12})$$

onde f é o fator de comparação. O valor deste fator de comparador é selecionado pelo operador baseado nas características do sistema indicador. Assim, sendo S_{j-1} maior que S_C e S_0 menor que S_1 , o termo 2^j , da equação 10, é subtraído da fração volumétrica de x , para executar a próxima tentativa de busca; se S_{j-1} for menor que S_C , a fração volumétrica na tentativa j , será incrementada de 2^j em relação a tentativa anterior. Caso S_{j-1} for igual a S_C , o processo de busca será interrompido, dada a localização do ponto de final. Na Figura 7 são apresentados, esquematicamente, dois possíveis cursos do processo de busca binária, onde é destacado através da variação do comprimento dos segmentos as alterações nos volumes das alíquotas das soluções de amostra e titulante para seis tentativas de procura do ponto final da titulação.

Figura 7. Modelo esquemático de dois possíveis cursos para o processo de busca binária. Os 3 primeiros passos são invariáveis, independentemente da razão de concentração entre a solução de amostra e do titulante.

O termo f presente nas equações 11 e 12, denominado de fator de comparação, pode assumir qualquer valor entre 0 e 1. Caso S_0 seja menor que S_1 e o operador definindo como zero o fator de comparação, o sistema assumiria que qualquer solução produzida pela mistura das soluções originais que acarrete, a um dado comprimento de onda previamente estabelecido, uma maior absorção da radiação quando comparada àquela gerada pelo detector no passo de procura $F_{x,0}$, como tendo esta solução superado o ponto final.

Tendo em conta que o sistema de análise pode apresentar ruídos, a seleção dos valores zero ou um para o fator f não demonstram ser adequados. Os efeitos dos valores impostos ao fator de comparação nas titulações por procura binária são discutidos em capítulo posterior.

Uma equação geral que explicita o processo de aproximações sucessivas nas titulações por procura binária pode ser expresso pela equação 13, na qual F_j é a fração volumétrica no passo j de procura do ponto final, para j maior ou igual a 1; e z é um parâmetro que pode assumir apenas os valores 0 ou 1, a depender do sinal obtido no passo de procura $j-1$.

$$F_j = F_{j-1} + (-1)^z \cdot 2^{-(j-1)}, \text{ para } j \geq 3 \quad (\text{Eq. 13})$$

A fração volumétrica para o passo j será incrementada ou decrementada do valor obtido em $2^{-(j-1)}$, dependendo do valor assumido por z no passo precedente de procura do ponto estequiométrico da titulação. A definição do valor do parâmetro z , para qualquer passo de procura j , se j for maior que 2, é estabelecida por similaridade do sinal gerado pelo detector no passo de procura $j-1$ com os dois passos iniciais de

busca ($j = 0$ e $j = 1$) ou, através de comparação do sinal obtido no passo $j-1$ com o valor calculado de S_C .

Para $j = 0$, necessariamente F_j e z assumem o valor zero, o sinal gerado pelo detector (S_0) necessariamente deve ser diferente do sinal produzido pelo detector no passo de busca seguinte ($j = 1$). Aplicando a equação 13, o valor de fração volumétrica no passo de procura $j = 1$ é sempre 1, e o parâmetro z assume o valor 1. Desta forma para $j = 2$, a fração volumétrica da solução contendo a espécie controle sofre um decréscimo de 2^{-1} , assim assumindo o valor para $F_2 = 0,50$. O sinal gerado pelo detector (S_2) para a sequência formada por alíquotas de mesmo volume ($F = 0,50$) é comparado com o valor de S_C , para indicar se z assumirá o valor 0 ou 1 no passo seguinte da procura binária. Portanto, para $S_1 > S_0$, sendo S_C calculado como na equação 11, caso $S_2 > S_C$, o termo z assume o valor 1 para o cálculo da fração volumétrica a ser empregada no preparo da solução no passo seguinte da procura binária. Desta forma, o processo de aproximação é iniciado, uma vez que o conjunto de valores possíveis para fração volumétrica é reduzido em 50 %. Assim, o valor de fração volumétrica referente ao ponto estequiométrico da titulação, é um número real contido no intervalo de valores entre os limites F_0 e F_2 . Diferentemente, para em contraponto $S_2 < S_C$, z assumirá o valor 0, restringindo o valor de fração volumétrica correspondente ao ponto final a qualquer valor contido no intervalo entre F_1 e F_2 .

O termo $2^{-(j-1)}$, da equação 13, gera uma sucessão numérica convergente, cujo limite para n tendendo a infinito é zero⁴⁶. Portanto, o valor de F_j tende a um valor entre os limites 0 e 1, considerado como a

fração volumétrica correspondente ao ponto final F_e , com o aumento do número de tentativas de procura.

Uma peculiaridade do processo de titulação por procura binária é relacionada com o fato de ser empregada fração volumétrica da solução padronizada ao invés de volume adicionado do titulante. Por princípio, o volume de titulante adicionado (V_t) a um determinado volume da solução amostra (V_a) pode assumir qualquer valor entre 0 e $+\infty$. A fração volumétrica do titulante em um processo convencional de titulação é calculada como na equação 14. O limite de F_t para V_t tendendo a infinito é igual a 1.

$$F_t = \frac{V_t}{V_t + V_a} \quad (\text{Eq. 14})$$

Para o processo convencional de titulação, o intervalo em fração volumétrica do titulante é estipulado por $0 \leq F_t < 1$, podendo assumir qualquer valor dentro dos limites deste intervalo. Em contraposição, para o processo de titulação por procura binária o intervalo em fração volumétrica do titulante é definido por $0 \leq F_t \leq 1$, isto porque são preparadas várias soluções com diferentes proporções volumétricas de solução da amostra e do titulante.

Nas análises titrimétricas uma espécie A (analito), presente na solução da amostra, reage com uma espécie química B (reagente), presente na solução do titulante, formando como produto a espécie C . A solução do titulante (espécie B) é adicionada em alíquotas, passo a passo, à solução

da amostra. Para a viabilização deste processo é necessário empregar um sensor, que indique o momento no qual a totalidade da espécie de interesse, contida na amostra, tenha reagido com o titulante.

A reação que traduz o processo aplicado à titulação pode ser exemplificada através da seguinte equação,

na qual 1 mol da espécie *A*, relacionada com a solução da amostra, reage com *n* moles da espécie *B*, gerando 1 mol da espécie química *C*. Operacionalmente, diversos são os parâmetros possíveis de serem monitorados para indicar o momento em que o processo de adição de alíquotas da solução do titulante deva ser interrompida. Os parâmetros de sensoriamento devem estar diretamente relacionados a uma dentre as seguintes alternativas: i) consumo total da espécie química *A*; ii) excesso da espécie *B*; ou iii) limite máximo de produção de *C* nas condições de análise.

Durante um procedimento convencional de titulação e supondo que a reação entre *A* e *B* seja sempre completa, a concentração da espécie de interesse $[A]$ varia com o volume adicionado do titulante contendo a espécie *B*, como sugere a equação 15,

$$[A] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} - \frac{1}{n} \cdot \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 15})$$

onde $[A]$ é a concentração da espécie A no equilíbrio, C_A e C_B as concentrações originais das espécies químicas A e B , V_A o volume da solução de amostra e V_B o volume adicionado da solução do titulante.

A equação 15 deve ser entendida exclusivamente como uma representação algébrica do processo, uma vez que pela equação, sem que seja aplicada uma condição de contorno a concentração da espécie A pode assumir qualquer valor entre C_A e $-\infty$, o que é fisicamente improcedente. As equações 16 e 17 são também representações algébricas que sugerem respectivamente a indicação do andamento da titulação pelo súbito excesso da espécie B ou pelo valor máximo da concentração de C .

$$[B] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} - n \cdot \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$[C] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A + V_B} \cdot \frac{1}{n} = \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 17})$$

Equações que representem corretamente o processo de titulação são formuladas a partir dos equilíbrios químicos envolvidos e dos balanceamentos de carga e massa pertinentes as espécies envolvidas neste processo de análise. Exemplificando, a variação da concentração do íon H_3O^+ durante a titulação de um ácido fraco monoprotico, HX , com uma base forte, YOH , pode ser calculada pelos equilíbrios químicos, equações 18 e 19; pelos balanços de massa equações 20 e 21; e pelo balanço de carga, descrito pela equação 22.

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [X^-]}{[HX]} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (\text{Eq. 19})$$

$$[Y^+] = \frac{C_{YOH} \cdot V_B}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$[HX] + [X^-] = \frac{C_{HX} \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$[H^+] + [Y^+] = [OH^-] + [X^-] \quad (\text{Eq. 22})$$

Rearranjando a equação 18 em função de $[HX]$ e substituindo na equação 20, a concentração do íon X^- pode ser expressa como na equação 23.

$$[X^-] = C_{HX} \cdot \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot \left(\frac{K1}{K1 + [H^+]} \right) \quad (\text{Eq. 23})$$

Substituindo os termos devidos das equações 19, 21 e 23, na equação 22, temos

$$[H^+] + C_Y \cdot \frac{V_B}{V_A + V_B} = C_{HX} \cdot \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot \left(\frac{K1}{K1 + [H^+]} \right) + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Para facilitar a resolução da equação é conveniente desmembrar os termos da equação em termos de V_A e V_B , obtendo a equação 24.

$$V_A = -V_B \cdot \left\{ \frac{[H^+]^3 + (K_1 - C_Y) \cdot [H^+]^2 + (K_1 \cdot C_Y - K_W) \cdot [H^+] - K_W \cdot K_1}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H^+]^2 - (C_X + K_W) \cdot [H^+] - K_W \cdot K_1} \right\} \quad (\text{Eq. 24})$$

A equação geral (equação 24) pode ser apresentada em termos de fração volumétrica seguindo os princípios das variações contínuas. Para esta condição, a soma de V_A e V_B é constante e assume o valor V , como mostra a equação 25.

$$V = V_A + V_B \quad (\text{Eq. 25})$$

Pela equação 24 pode ser constatado que $V_A = Q \cdot V_B$, onde Q é um fator de proporcionalidade. Substituindo o termo V_A da equação 25 por $Q \cdot V_B$, é obtida a relação $V = V_B \cdot (1+Q)$ e, portanto a fração volumétrica da solução contendo a espécie química B é dada pela equação 26.

$$F_B = \frac{1}{1+Q} \quad (\text{Eq. 26})$$

Expressando a equação 26 em termos das concentrações das espécies químicas presentes no equilíbrio é obtida a equação 27 que traduz a variação da fração volumétrica da espécie química B em função da

concentração de H^+ , para a titulação de um ácido fraco monoprotico com uma base forte de fórmula YOH.

$$F_B = \frac{[H^+]^3 + K1 \cdot [H^+]^2 - (Cx + Kw) \cdot [H^+] - Kw \cdot K1}{Cy \cdot [H^+]^2 - (Cx + K1 \cdot Cy) \cdot [H^+]} \quad (\text{Eq. 27})$$

De maneira semelhante pode ser deduzida uma equação que evidencie a variação da fração volumétrica com a concentração do íon hidrogênio em uma titulação de ácido forte com base forte baseada no processo das variações contínuas. Na equação 28 é mostrada a relação.

$$F_B = \frac{-[H^+]^2 + C_A \cdot [H^+] + Kw}{(C_A + C_B) \cdot [H^+]} \quad (\text{Eq. 28})$$

Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas curvas teóricas obtidas a partir da equação 28 da variação do pH em função da fração volumétrica quando é aplicado o processo de variações contínuas à titulação. As curvas da Figura 8 mostram a variação do valor calculado de pH com a fração volumétrica para titulações de soluções de ácido forte (HX) com base forte (YOH), ambas na mesma concentração. Como pode ser verificado na Figura 8, os perfis das curvas se assemelham as obtidas nos processos convencionais de titulação, reduzindo a transição do pH na vizinhança do ponto estequiométrico. Uma diferença clara entre as curvas advindas do processo proposto e as obtidas pelo método convencional está

relacionada com a existência do ponto correspondente à fração volumétrica da solução do titulante é igual a unidade.

Figura 8. Variação do pH com a fração volumétrica da solução do titulante para titulações de soluções equimolares de ácido forte (HX) com base forte (YOH), seguindo o processo das variações contínuas. a) $C_{\text{HX}} = 0,1 \text{ M}$ e $C_{\text{YOH}} = 0,1 \text{ M}$, b) $C_{\text{HX}} = 0,01 \text{ M}$ e $C_{\text{YOH}} = 0,01 \text{ M}$, a) $C_{\text{HX}} = 0,001 \text{ M}$ e $C_{\text{YOH}} = 0,001 \text{ M}$.

O comportamento das curvas do processo de titulação baseado no método proposto por Job, para o caso em que é mantida a concentração de apenas uma das espécies (titulante ou titulando) e variando a concentração da solução da espécie complementar é apresentada na Figura 9. As curvas

foram obtidas aplicando a equação 28 para concentração da solução do ácido igual a 0,01 M e para as concentrações de 0,01 M, 0,02 M e 0,05 M da solução de base forte.

Figura 9. Curvas teóricas de titulação baseadas no processo das variações contínuas. Ácido forte 0,01 M com base forte a) 0,01 M, b) 0,02 M e c) 0,05 M. F_{tit} = fração volumétrica da solução de base forte.

Pelas curvas da Figura 9 é possível constatar que os valores de fração volumétrica da solução da base correspondente ao ponto estequiométrico para as titulações de solução de HX 0,01 M com YOH 0,01 M, 0,02 M e 0,05 M são iguais a 0,5, 0,33 e 0,17, respectivamente.

Um sistema em titulação pode ser monitorado por qualquer detector ou indicador sensível a variação de acidez do meio. A variação do pH com

o volume adicionado da solução do titulante para um processo convencional de titulação de ácido fraco monoprótico com base forte é apresentado na Figura 10. A adição de titulante à solução de amostra é feita até que seja alcançado o ponto final da titulação. Como na curva de titulação da Figura 10, o ponto final deve estar contido na zona de inflexão da curva, de forma que o repentino aumento do valor da variável de controle, por exemplo o pH, com a adição da solução do titulante induza ao operador que o ponto final da titulação tenha sido atingido. Similarmente, ao ser empregado um corante indicador, este deve apresentar variação de coloração na mesma faixa de pH que o sistema em análise. Assim, o corante indicador deve ser escolhido de acordo com a espécie que se deseja determinar e com as características intrínscas do mesmo. Os corantes indicadores para titulações de ácidos ou bases, são ácidos ou bases fracas que apresentam colorações diferenciadas quando presentes predominantemente na forma associada ou dissociada.

Figura 10. Representação de curva teórica da variação de pH com volume adicionado de titulante, para um sistema de titulação de um ácido fraco monoprotico com base forte.

2.2. Consumo de Reagentes na Titulação por Procura Binária

Sendo V a soma do volume das alíquotas de titulante e da solução da amostra, o volume de x , para qualquer tentativa de busca k , para k maior que 2, pode ser calculado pela equação 29.

$$V_{x,k} = V \cdot [2^{-1} \pm 2^{-2} \pm 2^{-3} \pm 2^{-4} \pm \dots \pm 2^{-(k-1)}] \quad (\text{Eq. 29})$$

$$V_{,k} = V \sum_{i=1}^{-1} \pm 2^{-i}$$

O consumo total de reagentes para o processo de titulação por busca binária é muito baixo, podendo ser expresso pelo produto do número total de tentativas de procura pelo volume de uma sequência ($V_{x,0}$).

A técnica de análise química por titulação volumétrica, em sistemas de fluxo contínuo, aplicando o processo de busca binária para a localização do ponto final, é realizada de modo descontínuo. Uma grande vantagem da aplicação deste processo descontínuo de análise em fluxo contínuo é que, por princípio, a soma dos volumes das alíquotas de amostra e titulante introduzidas no percurso analítico é sempre constante. Desta forma, como o percurso analítico e a zona de amostra não são alteradas durante uma análise, a dispersão desta zona de amostra também permanece constante.

CAPÍTULO 3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As condições de experimentação são apresentadas em três módulos distintos, visto que é composto de um sistema de fluxo, um programa para executar o processo de procura binária e um conjunto de soluções utilizadas para os testes desta metodologia de titulação em estudo.

3.1. Instrumentação e Diagrama de Fluxo

Para a operacionalização do sistema de titulação em fluxo contínuo aplicando o conceito de procura binária foi empregado como detector um espectrofotômetro de feixe simples Femto, modelo 432, (SP, Brasil), equipado com célula de fluxo. A célula de fluxo utilizada foi construída em vidro, apresentando capacidade igual a 200 μL e caminho ótico de 12 mm. O espectrofotômetro fornecia sinal analógico de saída igual a 100 mV para uma unidade de absorvância.

A corrente de fluxo do sistema apresentado no diagrama de fluxo da Figura 11 foi gerada por uma bomba peristáltica Ismatec - modelo IPN-2. O sistema de fluxo proposto para a execução das titulações por procura binária utilizou um único canal, pelo qual foram aspiradas as soluções. Assim, proporcionando as condições para que bombas peristálticas mais simples, com um número menor de canais, possam ser empregadas para o mesmo fim.

Um microcomputador 386 foi empregado para a aquisição e processamento de dados, bem como para controle da introdução de volumes variados das alíquotas das soluções da amostra e do titular. O sistema foi elaborado para microcomputadores contendo microprocessador da família 80286, ou mais recentes (80386 ou 80486), equipados com a interface PCL - 711S, produzida pela American Advantech Co. (San Jose, CA, USA).

A interface PCL - 711S⁴⁷ apresenta 5 níveis de ganho, seleccionáveis por programação, permitindo melhorar a resolução das medições, dado que a faixa de diferença de potencial pode ser limitada, pelo programa, entre ± 5 V, $\pm 2,5$ V, $\pm 1,25$ V, $\pm 0,625$ V ou $\pm 0,3125$ V. Para esta interface, que apresenta 8 canais individuais de entrada, o processo de conversão de sinais analógicos em digitais pode ser inicializado de três modos distintos: (i) através de um programa de controle desenvolvido; (ii) empregando o temporizador, contido na própria interface; ou, (iii) por algum evento externo. A transferência de dados foi realizada por programação e, por sua vez, a conversão do sinal analógico para sinal digital, com precisão de ± 1 LSB, é executada a cada período de 25 μ s. O conversor de sinal analógico para digital (conversor A/D), presente na interface, é estruturado em 12 dígitos binários (bits), garantindo sensibilidade suficiente para detecção espectrofotométrica. A rotina desenvolvida, para titulações por procura binária, assumia nível de ganho igual a 4 ($16 = 2^4$), assim limitando a faixa de diferença de potencial entre -0,3125 V e +0,3125 V. Sendo empregado conversor A/D de 12 bits, o número de unidades digitais é igual a 2^{12} (4096). Para nível de ganho igual a 4, uma unidade digital é acrescida a cada incremento de 0,153 mV na diferença de potencial

aplicada sobre o conversor A/D. Como citado anteriormente, o espectrofotômetro empregado produz uma diferença de potencial igual a 100 mV para uma unidade de absorvância. Assim, uma unidade de absorvância produz sinal digital igual a 2703, e conseqüentemente o acréscimo de uma unidade digital a cada incremento de 0,0015 em absorvância.

As soluções foram introduzidas no percurso analítico através do acionamento de válvulas solenóides de 3 vias, modelo 161T031, produzidas pela Neptun Research Co. (Stow, MA, USA). Durante o processo de titulação as válvulas eram acionadas através da porta de saída da interface PCL-711S. Uma interface eletrônica desenvolvida, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo⁴⁸, foi empregada para fornecer a diferença de potencial de 12 V, suficiente para que as válvulas solenóides pudessem ser acionadas. A mesma interface de potência foi empregada também para a sincronização do início da etapa de amostragem com a pulsação da bomba peristáltica.

Um sistema de fluxo, como representado no diagrama de fluxo da Figura 11, foi empregado para a execução do processo de titulação por procura binária. O sistema de fluxo era constituído de três válvulas solenóides de 3 vias, bobina de reação, ponto de junção, tubos em polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm, uma bomba peristáltica e um detector espectrofotométrico.

Figura 11. Diagrama de fluxo empregado para o processo de titulação por procura binária. A = amostra; T = titulante; C = carregador. V1, V2 e V3 = válvulas solenóides; R = reator; D = detector espectrofotométrico; S = supressor de pulsos; B = bomba peristáltica; W = descarte. x = ponto de junção; y = obstrução do fluxo.

A sincronização do início da etapa de amostragem foi realizada através da leitura da porta de entrada digital da interface PCL-711S acoplada ao microcomputador⁴⁹. Ao sistema foi associado uma célula supressora de pulsos⁵⁰, para atenuar a pulsação da vazão, comum quando são empregadas bombas peristálticas para impulsionar as correntes pelo percurso analítico.

3.2. Sistema FIA e Variáveis Experimentais

No diagrama de fluxo apresentado na Figura 11, todas as válvulas estão desativadas. Nestas condições somente a solução carregadora flui pelo percurso analítico. Acionando ao mesmo instante as válvulas solenóides V1 e V2, uma alíquota do titulante começa a ser introduzida no percurso analítico. De outro modo, com o acionamento simultâneo das válvulas solenóides V1 e V3, é inserida a solução da amostra no mesmo percurso. Repetições sucessivas destas ações: acionamento de V1 e V2, mantendo V3 desativada, seguido do acionamento de V1 e V3, desativando V2, gera uma sequência de pulsos alternados das soluções da amostra e do titulante. A cada sequência produzida é contabilizado um novo passo, ou tentativa, de procura.

Sempre que a válvula solenóide V1 é acionada, o fluxo da solução carregadora é interrompido. Sabendo que a válvula solenóide V1 sempre é acionada conjuntamente ou com a válvula solenóide V2, para a inserção da solução do titulante, ou com a válvula V3, quando se deseja introduzir um dado volume da solução da amostra no percurso analítico, o volume de uma sequência é proporcional ao intervalo de tempo que a válvula solenóide V1 permanece acionada. O volume da sequência de alíquotas das soluções da amostra e do titulante introduzido no percurso analítico (v) é, portanto, calculado pelo produto entre o valor da vazão de aspiração (ϕ), imposta pela bomba peristáltica, e o intervalo de tempo que a válvula solenóide V1 permanece acionada (t_{V1}), como expressa a equação 30.

$$v = \phi \cdot t_{V1} \quad (\text{Eq. 30})$$

Uma sequência é composta por uma ou mais alíquotas das soluções da amostra e do titulante, introduzidas sucessiva e consecutivamente no percurso analítico. Cada alíquota da solução da amostra e do titulante que compõe uma sequência é denominada de segmento. Para a execução do processo de titulação por procura binária proposto, o volume inserido no percurso analítico é uma constante. Portanto, a soma dos intervalos de tempo que as válvulas solenóides V2 e V3 permanecem acionadas deve ser mantida para todos os passos da procura. Após a introdução da sequência de volume v no percurso analítico, esta é transportada pela solução carregadora para o detector, uma vez desativada todas as válvulas solenóides (V1, V2 e V3).

Como descrito anteriormente, para garantir volumes iguais, o tempo que a válvula V1 permanece acionada, deve ser o mesmo para todas as tentativas de busca. O volume v da sequência de alíquotas, expresso em cm^3 , é dado por $\phi \cdot t_{V1}$, como na equação 30, onde ϕ é expressa em $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e, t_{V1} expresso em segundos.

Para a primeira tentativa de busca, é inserido no percurso analítico uma alíquota de volume v da solução do titulante. Para tanto, as válvulas V1 e V2 são mantidas acionadas durante o intervalo de tempo Δt . Como o processo de amostragem é baseado no intervalo de tempo que as válvulas permanecem acionadas, a precisão do volume inserido no percurso analítico é função (i) do tempo de resposta do sistema às ordens de acionamento e desativação das válvulas, (ii) da capacidade do sistema em reproduzir intervalos de tempo, (iii) da sensibilidade do sistema em distinguir pequenas variações de intervalos de tempo; e, (iv) da constância da vazão durante a etapa de amostragem.

A constância da vazão é sensivelmente prejudicada, quando são empregadas bombas peristálticas para gerar o fluxo. As bombas peristálticas produzem um perfil de fluxo pulsante em função do tempo, afetando a precisão da amostragem, principalmente quando devem ser inseridos pequenos volumes. Com o objetivo de minimizar este problema, foram acoplados ao sistema um sincronizador de pulsos e uma célula supressora de pulsação⁴⁹.

O processo de titulação por busca binária pode também ser definido como um sistema automatizado de determinação da concentração de espécies químicas através de aproximações sucessivas. Cada tentativa de localização do ponto final de uma titulação é denominada de passo ou ciclo. Para o primeiro passo, as frações volumétricas da solução da amostra e do titulante são iguais a 0 e 1, respectivamente. Assim, no primeiro ciclo de procura é inserida no percurso analítico uma alíquota da solução do titulante, mantendo as válvulas solenóides **V1** e **V2** acionadas durante o período de tempo t_{V1} , previamente selecionado. Uma vez introduzida a alíquota do titulante, as válvulas solenóides **V1** e **V2** são desativadas e o carregador flui novamente pelo percurso transpostando a alíquota da solução do titulante no sentido do detector.

Desativando as válvulas **V1** e **V2**, o sistema lê, através da interface PCL-711S, o sinal analógico gerado na saída do espectrofotômetro, armazenando o sinal máximo produzido nesta primeira tentativa em S_0 . O procedimento aplicado para a determinação do sinal máximo gerado pelo detector é apresentado no diagrama de blocos da Figura 12.

Figura 12. Diagrama de blocos correspondente ao processo leitura dos sinais transientes e estabelecimento do sinal máximo. Por defeito o número de conversões (n) do sinal analógico para digital igual a 500. S = sinal gerado. Sx = sinal máximo referente a sequência x. WT = tempo de espera para a leitura dos sinais. k = contador do tempo de espera.

O segundo ciclo é realizado acionando simultaneamente V1 e V3, interrompendo o fluxo do carregador e iniciando o escoamento da solução da amostra pelo percurso analítico durante o mesmo intervalo de tempo previamente selecionado (t_{v1}). O sinal máximo gerado pelo espectrofotômetro é armazenado como S_1 . Com os valores de S_0 e S_1 , o

sistema calcula a diferença entre S_1 e S_0 , para estabelecer o valor limiar, S_C . Dependendo dos valores de S_0 e S_1 , o cálculo de S_C é realizado pela equação 12 ou 13. A partir do terceiro passo de busca do ponto final são geradas sequências compostas de alíquotas de ambas as soluções. As sequências são constituídas de pequenas alíquotas da solução titulante e da solução da amostra, inseridas alternada e consecutivamente no percurso analítico. O processo de geração das sequências segue o conceito da multicomutação^{48,51,52}, proposto nos laboratórios do CENA - USP. O volume total das sequências é o mesmo estabelecido para os dois ciclos iniciais, uma vez que o intervalo de tempo que a válvula solenóide V1 permanece acionada é igual para qualquer tentativa da procura.

No terceiro ciclo, uma sequência é gerada amostrando alternadamente alíquotas de igual volume das soluções do titulante e do titulado. Isto é realizado acionando por intervalos de tempo iguais, simultaneamente, V1 e V2, seguido do acionamento simultâneo das válvulas solenóides V1 e V3. O ciclo é repetido até completar o volume total estipulado pelo operador ao iniciar a titulação por procura binária. O número de repetições, ou número de pulsos, é também um dado de entrada, que o operador deve selecionar antes de iniciar a titulação. Durante a execução desta análise é calculado, pelo computador, o intervalo de tempo que as válvulas permanecem acionadas, para a inserção de alíquotas da solução de amostra e do titulante. O cálculo do tempo que os 2 conjuntos de válvulas solenóides (V1-V2 e V1-V3) persistem acionados, é baseado, por sua vez, no volume total da sequência, no número de pulsos, e na vazão. Estes parâmetros devem ser fornecidos pelo operador antes de iniciar uma rotina de titulações. Uma vez completado o passo de amostragem, todas as válvulas solenóides são desativadas e a

corrente da solução do carregador flui novamente pelo percurso analítico, transportando a sequência no sentido do detector. Enquanto a sequência é transportada no percurso analítico, ocorre a dispersão mútua nas interfases das alíquotas das soluções de amostra e do titulante. A dispersão favorece o desenvolvimento das reações químicas. O processo de introdução dos segmentos que compõe a sequência de alíquotas na tentativa j maior ou igual a 2 é apresentada esquematicamente na Figura 13.

O sinal gerado pelo detector na terceira tentativa é lido pelo microcomputador como S_2 . O valor de S_2 é comparado com S_C para estabelecer se o volume da alíquota da solução da amostra ou do titulante deve ser aumentada em 50% na tentativa seguinte da procura. Como o volume introduzido de uma das soluções no percurso analítico será incrementado em 50% no ciclo seguinte, e o volume da sequência não é alterado, independentemente do ciclo de procura, o volume da solução complementar será reduzido na mesma proporção. Para operacionalizar a variação de 50% nos volumes das alíquotas, é acrescido em 50% o intervalo de tempo de acionamento de um dos pares de válvulas (**V1-V2** ou **V1-V3**), e conseqüentemente reduzido na mesma proporção o intervalo de tempo de acionamento do outro par de válvulas solenóides. O procedimento de busca do ponto final segue o algoritmo desenvolvido, variando o ciclo de trabalho das válvulas. Uma visão geral do processo de titulação por procura binária é apresentada, na forma de diagrama de blocos, na Figura 14.

Para todas as tentativas da procura, os segmentos são inseridos no percurso analítico pelo ponto de junção x até que toda a sequência seja introduzida. Desta forma pode ser dito que a sequência é construída passo-a-passo por uma série de alíquotas, cujo volume destas é estabelecido

indiretamente pelo sistema de controle do processo. Idealmente, para garantir a coalescência das alíquotas das soluções de amostra e titulante que compõe a sequência, deve ser estipulado que o comprimento da sequência não deve superar o comprimento do percurso analítico.

Figura 13. Esquema do processo de geração de uma sequência baseado no conceito de amostragem por multicomutação. V1, V2 e V3 = válvulas solenóides. C = carregador. T = solução titulante. A = solução da amostra. R = reator. y = obstruidor de fluxo. x = ponto de junção. 1) Fluindo carregador pelo percurso analítico; 2) Iniciando a construção de uma sequência, através da introdução de uma alíquota da solução do titulante; 3) Interrupção da adição do titulante e introdução de alíquota da solução da amostra; 4) Interrupção da adição da solução da amostra e início da adição de nova alíquota do titulante.

primário. A padronização das soluções de NaOH foram realizadas empregando fenolftaleína como indicador. Uma amostra de ftalato ácido de potássio, sempre que necessário, foi levada a estufa e mantida em dessecador. As massas foram determinadas em balanças analíticas.

Soluções de ácido clorídrico (Merck) foram preparadas partindo de solução 1 *M* de ácido clorídrico. Sempre que necessário as soluções diluídas foram padronizadas com solução de NaOH de concentração adequada e conhecida.

Soluções de fenolftaleína, azul de bromotimol e alaranjado de metila foram preparadas⁵³ e usadas como soluções indicadoras para as titulações convencionais e pelo processo de procura binária. A solução de fenolftaleína foi preparada em meio aquoso-alcoólico (1:1), em concentração de 1 e 0,5 % (m/v). A solução de azul de bromotimol foi preparada em meio alcalinizado com NaOH, para garantir a solubilização da mesma. Solução de alaranjado de metila 0,05 % (m/v) foi preparada dissolvendo o sal de sódio em solução aquosa de ácido clorídrico de forma que a concentração final em cloreto após a diluição estivesse em torno de 0,001 *M*.

Soluções de ácido acético foram preparadas dissolvendo anidrido acético em água, e fazendo as diluições adequadas para obter soluções 0,2, 0,1 e 0,05 *M*.

Solução 0,1 *M* de cloreto de magnésio foi preparada dissolvendo aparas de magnésio metálico em solução diluída de ácido clorídrico e ajustando o pH com solução de NaOH. Solução de EDTA foi preparada dissolvendo o sal dissódico em água destilada e deionizada. A solução foi padronizada contra carbonato de cálcio⁵⁴. Solução tampão amoniacal foi preparada dissolvendo 3,2 g de cloreto de amônio em 28 mL de hidróxido

de amônio concentrado e diluindo para 1 L. O indicador negro de eriocromo-T foi preparado triturando 0,2 g deste reagente com 50 g de nitrato de potássio.

3.4. Programa para a Execução das Titulações por Procura Binária

O programa para realizar titulações por procura binária foi desenvolvido em linguagem QuickBASIC, versão 4.5. O corpo principal do programa e uma série de sub-rotinas associadas a este corpo é apresentado no Apêndice 1. O programa desenvolvido é executável em qualquer computador baseado no padrão IBM-PC ou compatível, desde que esteja acoplada a placa principal deste computador a interface PCL-711S (ou PCL-711) da Advantech Co.

O processo de amostragem das alíquotas das soluções de amostra e titulante no processo de titulação por procura binária é baseado em tempo. O controle do intervalo de tempo para o acionamento das válvulas solenóides é decisivo para o bom andamento da análise. As possibilidades de programação de rotinas de contagem de tempo são variadas: i) estabelecer uma base de tempo e fazer a contagem dos múltiplos inteiros desta base; e, ii) empregar o comando TIMER.

Quando é empregado o comando TIMER, a incerteza no período de tempo transcorrido é elevada e a precisão é reduzida o suficiente para desconsiderar esta possibilidade uma vez que os intervalos de tempo são sempre pequenos. Ao ser aplicado este comando o computador deve i) acessar a referência de tempo do microcomputador no momento do acionamento de uma válvula solenóide (t_0); ii) acessar novamente este contador de tempo (t); iii) determinar o tempo transcorrido ($dt=t-t_0$); iv)

comparar com o valor definido pela rotina (**te**); e, caso **dt** < **te**, o processo é repetido para o mesmo valor de **t0** e novo valor de **t**, por sua vez se **te** é menor ou igual a **dt**, a rotina é então liberada. Para situações nas quais o intervalo de tempo estipulado pelo operador **te** é da ordem de alguns segundos, o erro associado com a aplicação deste procedimento é desprezível.

O estabelecimento de uma base de tempo por sua vez implica que durante um período de tempo o computador estará disponível apenas para contagens. Supondo que o processador ao realizar a contagem de 1 até 120 transcorra 100 milissegundos, qualquer múltiplo n de 0,1 s pode ser obtido se a contagem de 1 até 120 se repetir n vezes. A base de tempo é normalmente obtida através da força bruta, acionando um cronômetro ao iniciar o processo de contagem. Uma vez estabelecida a base de tempo, esta é específica para o equipamento no qual foi realizada a contagem, não podendo transferir a base estabelecida em um computador para outro instrumento sem executar testes prévios.

Em uma das versões do programa para executar a procura binária foi associada uma rotina que minimiza este problema. Esta aciona simultaneamente o contador e o TIMER por um período de 10 segundos. Decorrido o intervalo de tempo de 10 segundos, a rotina assume o valor final do contador, calcula o número de contagens por segundo e sequencialmente o número de contagens para a base de tempo desejada. Desta forma o programa adequou-se a computadores das linhas 386 DX e 386 SX, com referência de tempo de 25, 33 e 40 Mhz, permitindo a execução da titulação sem maiores problemas.

Outras questões relativas ao programa desenvolvido, como o algoritmo desenvolvido e o processo de determinação do sinal máximo

para cada sequência produzida, são apresentados respectivamente nos diagramas de blocos das Figuras 14 e 12. Outras questões pertinentes ao programa desenvolvido, apresentado no Apêndice 1, são discutidas no decorrer desta tese.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva apresentada na Figura 15 mostra uma titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio obtida pelo método da busca binária, empregando solução alcoólica de fenolftaleína como indicador. O estudo deste procedimento de titulação foi realizado investigando os parâmetros que afetam a exatidão, precisão e a faixa de operação. Para esta titulação, os parâmetros selecionados para esta operação são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Valores selecionados para as variáveis operacionais na titulação de solução de ácido clorídrico com hidróxido de sódio pelo processo de procura binária.

Variáveis	Valores Selecionados
Número de Tentativas de Procura	11
Número de Pares de Aliquotas	5
Vazão ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	2
Número de Réplicas das Sequências	5
Volume de uma Sequência de Aliquotas (mm^3)	283

Na tabela 3 são apresentados os dados relacionados com o processo de procura na titulação de neutralização, cuja curva está apresentada na Figura 15. Nesta tabela são mostrados os valores médios dos sinais gerados e os desvios para 5 réplicas de uma mesma tentativa de procura do ponto final. O aumento do desvio padrão nas proximidades

do ponto final, é devido as características do indicador selecionado e a sensibilidade do equipamento a pequenas variações de absorvância. A variação do desvio com a fração volumétrica da solução do titulante é apresentada na Figura 16.

Tabela 3. Comportamento de uma titulação de HCl com NaOH pelo método da busca binária.

Fração Volumétrica da Solução de NaOH 0,1 M	Média dos Sinais Máximos Gerados pelo Detector* (unidades digitais)	Desvio Padrão das Médias dos Sinais Máximos* (unidades digitais)
0,00	2055,0	0
50,00	2055,2	0,45
62,50	2055,4	0,55
68,75	2183,4	5,55
69,14	2199,6	7,09
69,53	2199,4	3,36
69,94	2183,2	13,16
70,31	2219,2	3,03
71,88	2256,8	3,27
75,00	2273,8	2,39
100,00	2305,0	0,71

*número de réplicas = 5

Figura 15. Curva típica de titulação por busca binária de uma solução de ácido clorídrico 0,02 M com solução padronizada 0,0100 M de hidróxido de sódio, e fenolftaleína como corante indicador. S = sinal; F = fração volumétrica do titulante, NaOH. Volume da sequência = 283 mm^3 ; e número de pulsos = 5.

Figura 16. Variação do desvio padrão da média do sinal máximo obtido com a fração volumétrica do titulante em cada tentativa da procura, para a titulação de HCl 0,02 M com NaOH 0,0100 M, utilizando fenolftaleína como indicador. D = desvio padrão em unidades digitais. F = fração volumétrica da solução de NaOH. Variáveis operacionais apresentadas na tabela 2.

4.1. Fatores que Afetam o Processo de Titulação por Procura Binária

O principal fator que afeta a precisão e exatidão do método é capacidade do sistema em reproduzir os volumes nas tomadas de alíquotas. A reprodutibilidade é afetada tanto pelo comportamento pulsante da vazão, como pelo tempo de resposta do sistema global.

O tempo de resposta do sistema é o menor intervalo de tempo necessário para iniciar o escoamento de um dado volume pelo percurso analítico. Considerando os fatos, os parâmetros primordiais a serem investigados são a vazão, a dimensão ou volume da sequência, o número de alíquotas do titulante e da solução da amostra que formam a sequência, o número de tentativas de procura do ponto final e o tempo de amostragem.

4.1.1. Número de Passos de Busca do Ponto Final

O termo $2^{-(j-1)}$ da equação 13 decresce com o aumento do número de passos de busca j , tornando o processo tão mais exato quanto maior o número de sequências formadas, ou ainda, quanto maior o número de tentativas selecionadas para a procura.

$$F_j = F_{j-1} + (-1)^z \cdot 2^{-(j-1)}, \text{ para } j \geq 3 \quad (\text{Eq. 13})$$

As restrições experimentais inerentes ao sistema construído tornam impossível diminuir na prática o valor do termo $2^{-(j-1)}$ à magnitude teórica desejada para o mesmo após um determinado número de tentativas de

procura. Experimentalmente foi determinado que para o sistema de fluxo empregado, o menor intervalo de tempo de acionamento das válvulas solenóides, que garanta o escoamento para o percurso analítico de um volume proporcional, não deve ser inferior a 80 ms. Nestas condições, o menor volume de uma alíquota que pode ser inserido no percurso analítico com confiabilidade é proporcional a este intervalo de tempo. Para uma vazão de aspiração constante durante a etapa de introdução da alíquota igual a $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, o volume mínimo possível de ser inserido no meio de análise seria de $2,6 \text{ mm}^3$.

Para o processo de titulação por procura binária, a variação da fração volumétrica de uma das soluções (titulante ou amostra), entre dois passos consecutivos é apresentada na Figura 17. Ao serem selecionados 11 passos de busca do ponto final, a variação da fração volumétrica é da ordem de 0,001, quando o último passo é executado. Caso o volume total selecionado para a sequência seja de 283 mm^3 , a variação de volume correspondente para o décimo primeiro passo de busca seria de $0,283 \text{ mm}^3$. Logicamente este valor é inferior aos $2,6 \text{ mm}^3$ calculado como o volume mínimo que pode ser introduzido com segurança no percurso analítico. Porém estes dois valores são independentes, uma vez que o tempo mínimo de resposta de uma válvula solenóide se refere ao tempo que a válvula muda da condição desativada para a ativada, e não deve ser comparado ao intervalo de tempo a mais, ou a menos, que uma válvula solenóide deve ser mantida ativada para carregar um determinado volume no percurso analítico. Assim, o tempo de resposta de uma válvula solenóide e a capacidade de diferenciação de pequenos incrementos nos intervalos de tempo são parâmetros distintos.

O intervalo de tempo mínimo de acionamento de uma válvula solenóide define os limites da faixa de concentração de uma amostra, possível de ser determinada por este procedimento volumétrico, a partir de uma solução de concentração conhecida do titulante.

Figura 17. Variação do incremento na fração volumétrica em função dos passos de busca. Em detalhe a variação do antilogaritmo do incremento da fração volumétrica com o aumento do número de passos de busca.

Exemplificando, se a taxa de fluxo é de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($33,3 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$), volume da sequência igual a 200 mm^3 , número de pares de alíquotas igual a 5 e concentração do titulante (por exemplo, NaOH) igual a $0,0100 \text{ M}$, o tempo que a válvula V1 permanece acionada para gerar as

sequências é de 6 segundos. Na Figura 18 é apresentado um esquema da variação do intervalo de tempo que um conjunto de válvulas permanece acionado para as tentativas da procura. Para o terceiro passo da procura os intervalos de tempo que os conjuntos de válvulas solenóides V1-V2 e V1-V3 permanecem acionadas são iguais. Sabendo que serão adicionados 5 pares de alíquotas das soluções da amostra e do titulante, o intervalo de tempo necessário para adição de cada alíquota da solução de amostra e do titulante será de 600 ms. No sexto passo da busca, um dos conjuntos de válvulas pode necessitar permanecer acionado por 75 ms, valor este inferior ao limiar de 80 ms estabelecido previamente. A fração volumétrica correspondente a uma das soluções para esta sexta tentativa de procura do ponto final seria de 0,9375. Como $F_x + F_y = 1$, a fração volumétrica da solução correspondente seria 0,0625.

Como a relação estequiométrica da reação entre HCl e NaOH, x e y , é 1:1, a concentração da espécie de interesse na solução em análise no ponto de equivalência pode ser expressa por

$$V_x.C_x = V_y.C_y$$

ou, em termos das frações volumétricas,

$$F_x.V.C_x = F_y.V.C_y$$

Portanto, se $F_x = 0,9375$, $F_y = 0,0625$ e x = solução padronizada de NaOH de concentração 0,01 M, a concentração de ácido clorídrico na solução em análise poderia ser até 0,15 M. Para o caso de $F_x = 0,0625$, $F_y = 0,9375$ e x = solução de NaOH 0,01 M, a concentração mínima de

íons H^+ na solução original de ácido clorídrico, que poderiam ser determinados empregando o processo de titulação por procura binária seria de $6,7 \cdot 10^{-4}$ M. Portanto, partindo de uma solução do titulante de concentração conhecida, empregando o processo desenvolvido sem a necessidade de efetuar diluições prévias ou preparar nova solução do titulante, é possível determinar, diretamente por titulação, concentrações do analito em soluções até 15 vezes mais concentradas ou diluídas que a do titulante, assumindo sequências de 283 mm^3 , 5 pulsos e vazão de $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Figura 18. Apresentação esquemática da variação do intervalo de tempo de acionamento de um conjunto de válvulas (V1-V2 ou V1-V3) solenóides com a tentativa de procura. Vazão = $2,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Volume da sequência de alíquotas = 200 mm^3 . Número de pares de alíquotas = 5.

A razão entre as concentrações das soluções da amostra e do titulante pode ainda ser expandida. Tal expansão nos limites de razão das concentrações ocorre (i) aumentando o volume da sequência, (ii) reduzindo a taxa de fluxo ou (iii) diminuindo o número de pulsos. Se o volume da sequência do exemplo anterior fosse duplicado, os limites permissíveis para aplicar o processo de titulação por procura binária também seria duplicada. Assim, permitindo determinar por titulação, sem alterações no sistema de fluxo, soluções da amostra até 30 vezes mais concentradas ou diluídas.

Além desta proporção de concentração e, sabendo que o processo de procura seria interrompido na sétima tentativa de busca do ponto final de titulação, o sistema atuaria com baixa precisão levando o operador a conclusões errôneas. Isto porque o intervalo de tempo mínimo determinado para que um conjunto de válvulas solenóides permaneça acionado é inferior ao limiar estabelecido de 80 ms.

Na Figura 19 são apresentadas 3 curvas relacionadas com as titulações de três soluções com concentrações diferentes de HCl, 0,15, 0,01 e 0,001 M. A solução titulante empregada nas três titulações foi a mesma de solução de NaOH de concentração 0,01002 M. O indicador selecionado para estas titulações foi uma mesma solução alcoólica de fenolftaleína 0,5 % (m/v). Os resultados obtidos demostram tanto a robustez deste processo de titulação, como a potencialidade da aplicação desta metodologia em laboratórios de análises químicas e para controle de processos industriais.

O parâmetro número de passos também deve ser avaliado, quanto ao nível de exatidão desejado para a análise. Supondo uma titulação de soluções de mesma concentração, 0,01 M, de HCl e NaOH, processada nas mesmas condições de volume da sequência, vazão e número de pulsos apresentados no exemplo anterior, pode ser avaliado o efeito deste processo de aproximações sucessivas através da diminuição da incerteza com o aumento do número de passos de busca do ponto final. A tabela 4 mostra os valores teóricos desta titulação, supondo a utilização de solução alcoólica de fenolftaleína como corante indicador.

O indicador fenolftaleína apresenta variação de coloração na faixa de pH entre 8,2 e 9,6. Assim a resposta do indicador foi estabelecida tomando como base as características da corante fenolftaleína.

Figura 19. Representação gráfica da variação do sinal gerado pelo detector em função da fração volumétrica da solução 0,01002 M de NaOH, para titulações por procura binária de soluções de HCl (a) 0,15 M, (b) 0,01 M e (c) 0,001 M. F = fração volumétrica de NaOH. A = sinal em unidade arbitrária.

A coluna referente a resposta do indicador indica a coloração que a sequência deveria adquirir no pH calculado nas diferentes proporções volumétricas das soluções de amostra e titulante preparadas a cada passo de busca. A última coluna apresenta os valores calculados de pH para as tentativas de procura do ponto final de titulação. O pH em cada passo da procura foi calculado levando em consideração as frações volumétricas de ambas soluções, a constante de auto protólise da água e as concentrações de H^+ e OH^- nas respectivas soluções originais⁵³.

Tabela 4. Andamento presumível do processo de procura binária na titulação de HCl 0,01 M com NaOH 0,01 M, usando solução de fenolftaleína como indicador.

Passo de Busca	Fração Volumétrica do Titulante	Resposta do Indicador	Concentração presumível de HCl (moles.L ⁻¹)	Erro Previsto (%)	pH Calculado
0	0,00000000	-	-	-	2,0
1	1,00000000	+	0,01	∞	12,0
2	0,50000000	-	0,03	200	7,0
3	0,75000000	+	0,017	70	11,7
4	0,62500000	+	0,013	30	11,4
5	0,56250000	+	0,011	10	11,1
6	0,53125000	+	0,0106	6	10,8
7	0,51562500	+	0,0103	3	10,5
8	0,50781250	+	0,0102	2	10,2
9	0,50390625	+	0,01008	0,8	9,9
10	0,501953125	+	0,01003	0,3	9,6

Para determinadas situações, o nível de exatidão alcançado com 11 passos de busca (99,8 %, em fração volumétrica) pode não ser suficiente, sendo necessário um aumento no número de tentativas de procura do ponto final da titulação. A variação da exatidão do processo com o número de passos é representada na Figura 20.

Figura 20. Variação do intervalo de fração volumétrica de NaOH, que contém a proporção de equivalência, em função do número de passos de busca. E = fração volumétrica do titulante. As barras indicam o erro máximo expresso em fração volumétrica. Concentrações das soluções e passos de busca como na tabela 4. Exemplificando titulação de soluções de mesma concentração de ácido e base.

Conceitualmente, para atingir um nível de incerteza ainda mais reduzido, bastaria aumentar o número de tentativas de busca do ponto final do processo de titulação por procura binária. Contudo, o aumento indiscriminado do número de ciclos de procura pode resultar em sérias dificuldades operacionais, que acarretariam na perda de precisão no processo de tomada das alíquotas.

Uma vez aumentado o número de passos de busca são reduzidos os incrementos nos intervalos de tempo de acionamento das válvulas solenóides, de tal modo a ser obedecida a equação 10. Assim, o aumento no número de passos resultará, em algum ciclo, na incapacidade de discriminação pelo sistema da variação no intervalo de tempo em que as válvulas devem permanecer acionadas. Apesar deste sistema ser suficientemente automatizado, sendo o gerenciamento do processo da análise efetuada por um microcomputador, sempre existirão limites a serem respeitados.

4.1.2. Formação de uma Sequência

A eficiência de qualquer processo de titulação depende da capacidade da reação se completar à cada adição de um volume do titulante. Em procedimentos convencionais de titulação são adicionadas alíquotas do titulante em um sistema estacionário contendo o titulando. O sistema permanece sobre constante agitação, a fim de garantir a interação entre as espécies reativas das soluções.

Por princípio, um sistema de análise química em fluxo não é estacionário. A garantia de que a reação será completada no percurso

analítico, depende tanto da eficiência de mistura das soluções antes de ser alcançado o detector como da cinética da reação.

Na titulação por procura binária foi empregado o método da amostragem binária^{48,49,51}, para favorecer a mistura entre as soluções. Neste processo de amostragem, são inseridas no percurso analítico pequenas alíquotas da solução de amostra alternada e consecutivamente com alíquotas da solução do titulante. Utilizando esta técnica de amostragem, enquanto a sequência é transportada no sentido do detector, ocorrem dispersões mútuas nas diversas interfaces líquido-líquido, como mostrado na Figura 21.

Atingir a total coalescência entre as alíquotas é imprescindível para assegurar a eficácia da mistura, bem como para fornecer condições essenciais para que a reação se complete. No processo de titulação por procura binária, os parâmetros que afetam a garantia da coalescência das alíquotas são o volume das alíquotas (comprimento dos segmentos), o número de pulsos, a vazão e o comprimento da bobina de reação.

O efeito causado sobre as concentrações determinadas pelo processo de titulação por procura binária quando a mistura das soluções de amostra e do titulante não é adequada foi avaliado. Os resultados obtidos em uma série de titulações por busca binária foram comparados com as concentrações determinadas através de titulação em sistema estacionário e empregando procedimento convencional. O sistema que serviu de base para o estudo, foi a titulação de uma solução de HCl com uma solução padronizada de NaOH, empregando como indicador solução alcoólica de fenoftaleína. Para a avaliação do efeito do volume das alíquotas, foi mantida a vazão ($2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), o volume da sequência

e o comprimento da bobina de reação (50 cm), sendo variado o volume das alíquotas através da mudança do número de pulsos. Os resultados da variação do erro em função do número de pulsos é apresentada na Figura 22.

Como pode ser verificado, os melhores resultados são encontrados para o número de repetições das alíquotas entre 5 e 10. A causa dos erros nos valores de concentração determinados, quando foram selecionados menos que 5 ou mais de 10 pulsos, devem ser considerados separadamente.

Figura 21. Esquematização do processo de dispersão mútua no percurso analítico, quando é empregado o conceito de amostragem binária.

Figura 22. Variação do erro analítico em função do número de pulsos. N = número de pulsos; D = erro em percentagem. Vazão = $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; volume da sequência = 283 mm^3 ; e comprimento da bobina de reação = 50 cm.

Selecionando um número pequeno de pulsos, o volume das alíquotas é elevado, e por consequência são inseridas no percurso analítico alíquotas de grandes volumes, afetando na coalescência completa entre as alíquotas das soluções para as dimensões do percurso analítico selecionado. Naturalmente, este efeito pode ser minimizado, através do aumento do comprimento do reator e/ou diminuindo o volume da sequência.

Aumentando o comprimento da bobina de reação, ou em outras palavras o percurso analítico, ocorre uma diminuição na magnitude dos sinais gerados pelo detector para as sequências com excesso de íons OH^- . Este resultado se deve a maior dispersão da sequência no percurso

analítico, uma vez que o sistema de fluxo proposto é fortemente diluidor. Para as sequências com prótons em excesso, a fenolftaleína permanece na forma associada, assim não apresentando variação de absorvância no comprimento de onda de 520 nm, selecionado para o monitoramento do sinal transiente. A variação do sinal de absorvância gerado pelo espectrofotômetro, quando são adicionados alíquotas de mesmo volume de fenolftaleína em meio alcalino, com as dimensões do percurso analítico é apresentada na Figura 23.

Figura 23. Variação do sinal de absorvância gerado pelo espectrofotômetro com o comprimento do percurso analítico. Volume da sequência = 183 mm^3 . Vazão = $2,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. $\lambda = 520 \text{ nm}$.

Uma consequência inerente ao aumento do percurso analítico é a redução no valor de S_C , devido ao aumento da dispersão da zona de amostra, tornando o processo mais sensível a ruídos.

Por sua vez a diminuição do volume da sequência gerou uma diminuição na precisão da análise, visto que a diminuição no volume da sequência acarreta em intervalos de tempo mais reduzidos de acionamento das válvulas solenóides para a finalização do processo de titulação.

O erro encontrado na localização do ponto final de titulação pelo processo de busca binária, para mais de 10 pulsos e volume da sequência de 283 mm^3 (Figura 22), pode ser explicado pela diminuição a metade nos tempos de acionamento das válvulas solenóides, afetando a precisão da amostragem das alíquotas nas últimas tentativas da procura binária. Para contornar esta situação, o recurso mais simples seria aumentar o volume da sequência. Porém, garantindo para qualquer passo da procura, a eficiência de mistura entre as alíquotas das soluções de amostra e do titulante.

De maneira geral, pode ser afirmado que o sucesso do processo de titulação por procura binária em fluxo contínuo é dependente da capacidade de todo o sistema tanto em amostrar, com alto grau de confiabilidade, pequenas alíquotas alternadas e consecutivas das soluções da amostra e do titulante, e da eficiência de mistura das soluções no percurso analítico estabelecido.

Pelos resultados obtidos pode ser afirmado que a aplicação deste processo de titulação em fluxo contínuo seria inviável, caso não tivesse sido empregado o conceito de amostragem binária. Como pode ser

visualizado na Figura 22, é muito mais simples contornar a deficiência da metodologia quando são introduzidas um grande número de alíquotas no meio de análise.

Ao ser introduzido no percurso analítico apenas um par de alíquotas das soluções da amostra e do titulante, a titulação por procura binária em fluxo contínuo poderia ser executada, porém com grandes restrições. A viabilização deste processo de titulação em fluxo induziria ao emprego de outro conceito, certamente atrelado concomitantemente aos fenômenos de dispersão e reação.

Desenvolver este processo seria realizar uma variação no primeiro processo de titulação em FIA, desenvolvido por Ruzicka e colaboradores¹¹. Além do mais, este processo de titulação fatalmente requisitaria uma curva de calibração, o que redundaria em uma pseudo-titulação, como discutido anteriormente¹³⁻¹⁵.

4.1.3. Relevância da Sincronização da Pulsação da Bomba Peristáltica

Garantir a precisão na etapa de amostragem é fundamental para o sucesso do processo da titulação por procura binária em sistema de fluxo. Além do tempo de resposta da válvula, a variação da vazão de aspiração durante o processo de amostragem influe negativamente sobre a precisão nos volumes das alíquotas amostradas.

Idealmente a vazão deveria ser uma constante a qualquer tempo. Contudo, ao serem empregadas bombas peristálticas para o estabelecimento do fluxo, o comportamento da vazão ao longo do tempo segue uma função de onda completa, tal como apresentada na Figura 24.

A minimização do comportamento pulsante da vazão foi efetivada fazendo uso de um atenuador de pulsação. O emprego do atenuador foi primeiramente reportado por Bergamin e colaboradores⁵⁰.

Figura 24. Variação da vazão produzida por uma bomba peristáltica em função do tempo.

Apesar da melhora considerável na estabilidade da vazão ao longo do tempo ao ser incorporado o atenuador ao sistema de fluxo foi necessário associar um sincronizador à bomba peristáltica. A posição em que se encontram os roletes da bomba em relação ao tubo de tygon no

momento da amostragem modificam significativamente o volume amostrado da solução. Pelo esquema apresentado na Figura 25 pode ser visualizada a dependência do volume amostrado em um dado intervalo de tempo com a posição dos roletes da bomba peristáltica, no momento em que é iniciada a amostragem.

Figura 25. Variação do volume amostrado em função da posição do rolete, expresso em tempo, no início da amostragem.

Desta forma foi incorporada à bomba peristáltica um sincronizador de pulsação que libera o início da amostragem quando o rolete atinge

uma posição definida. Para um processo baseado em tempo é extremamente importante a sincronização do início da amostragem das alíquotas com a pulsação da bomba peristáltica, para garantir que o volume amostrado seja sempre o mesmo enquanto o intervalo de tempo em que a válvula solenóide estiver acionada não for alterado.

4.1.4. O Fator de Comparação

O fator de comparação empregado para o cálculo do valor limiar, após a execução dos dois passos iniciais da procura, foi selecionado partindo do mesmo conceito que define a faixa de pH em que ocorre a transição de coloração de um indicador visual. Assim, foi estabelecido que o ponto final é alcançado se a absorvância atingir a 1/10 da diferença entre as absorvâncias máximas nas duas tentativas iniciais da procura.

Para outra situação, na qual o objetivo é uma exploração teórica do conceito de procura, conhecendo as espécies presentes na solução da amostra e as concentrações das soluções de amostra e titulante, o fator de comparação poderia assumir o valor de 0,5. Desta forma seria fundamental que o operador selecionasse um indicador cuja constante de dissociação fosse igual ao pH no ponto estequiométrico. Naturalmente, apesar da beleza do conceito apresentado, a aplicação deste procedimento não seria aceitável nos laboratórios de análise química.

4.2. Critérios para a Viabilização da Titulação por Procura Binária

Os métodos de titulação necessitam de um sistema para monitorar o andamento da análise, de modo a permitir que o operador possa estabelecer o momento no qual deve ser interrompida a adição do titulante à solução da amostra, uma vez constatada alteração em algum sinal proveniente do sistema de detecção que seja pertinente ao sistema em análise.

Ao ser empregado o processo de titulação por procura binária o sistema tem que interpretar os sinais provenientes do detector para estabelecer a melhor rota da procura até o menor intervalo de frações volumétricas que contenha a transição esperada (ponto estequiométrico). O processo de titulação por procura binária pode ser empregado sempre que i) ocorra alguma alteração abrupta no sinal gerado pelo detector ao ser variada a fração volumétrica de uma das soluções (F_x) no ponto estequiométrico, ii) quando os sinais produzidos pelo detector nas duas tentativas iniciais da procura ($F_x = 0$ e $F_x = 1$) sejam nitidamente diferentes, e iii) se a variação do sinal gerado pelo detector com a variação da fração volumétrica da espécie controle corresponder a uma função monótona. Em princípio não existe restrição específica quanto aos sistemas de detecção empregados, sendo viáveis a aplicação de detectores fotométricos, potenciométricos ou outros, desde que as premissas que garantam a aplicação da lógica de procura binária sejam respeitadas.

4.2.1. Modos de Interpretação dos Sinais Gerados pelo Detector

Os valores da tabela 4 apresentados para exemplificar uma titulação por procura binária de um ácido forte com uma base forte, empregando solução de fenolftaleína como indicador, podem ser tratados de três formas distintas. O processo poderia monitorar com a variação da fração volumétrica (i) o pH, caso seja empregado um detector potenciométrico, (ii) a absorvância, se o detector empregado for fotométrico, ou (iii) através da interpretação logística do estado em que se encontra a solução. Na Figura 26 é apresentada a variação do pH com a fração volumétrica, enquanto que na Figura 27 é apresentada a resposta do sistema relacionada com a presença, ou ausência, de cor, em cada solução preparada com diferente fração volumétrica durante o processo de procura binária.

A busca binária aplicada diretamente a variação do pH em função da fração volumétrica do titulante, requer que o programa seja informado sobre o pH no ponto estequiométrico para que seja viabilizada a execução do processo. Para titulações de ácidos ou bases completamente dissociadas este problema é facilmente contornável, uma vez que o pH, no ponto estequiométrico, é sempre igual a 7. Porém para os casos das titulações de ácidos ou bases parcialmente dissociadas, o pH no ponto estequiométrico é função tanto da constante de dissociação desta espécie química, como das concentrações das soluções da amostra e do titulante. Desta forma, o sistema precisa ser informado sobre as características da solução em análise para poder inicializar o processo de titulação por procura binária.

Independentemente do sistema de detecção, a interpretação dos dados feita pelo sistema, idealmente segue a mesma lógica apresentada na Figura 27, convertendo o sinal gerado pelo detector em dígito binário (0 ou 1) através da comparação deste sinal com um valor limiar previamente estabelecido. Este conceito pode ser “ensinado” para um computador, para que este instrumento atue como qualquer operador para a definição do prosseguimento, ou não, da operação de introdução de alíquotas da solução do titulante. O fluxo de informações durante o processo de titulação por procura binária é apresentado na Figura 28.

A curva apresentada na Figura 27 mostra uma curva ideal para a execução do processo de procura binária. Este tipo de curva é similar a resultante da variação do sinal digital com a diferença de potencial aplicada sobre um circuito TTL (“*transistor-transistor-logic*”), apresentada na Figura 29.

Figura 26. Variação do pH com a fração volumétrica para titulação de neutralização. F_x = fração volumétrica de solução 0,01 M de NaOH.

Figura 27. Resposta do sistema sobre a presença ou ausência de coloração em função da fração volumétrica do titulante para o processo de titulação de solução de 0,01 M em HCl por procura binária. F_x = fração volumétrica de solução 0,01 M de NaOH. R é a resposta, 0 = ausência de cor e 1 = presença de cor .

Figura 28. Trânsito de informações entre as partes componentes do sistema de titulação por procura binária. T = tempo de acionamento das válvulas. S = sinal do sincronizador. A = absorvância.

Figura 29. Função limiar aplicada comumente em circuitos digitais. Se d.d.p. aplicada na entrada $< 0,8$ V, o dígito binário assume valor 0. Caso d.d.p. aplicada na entrada do circuito $> 2,4$ V, o dígito binário assume valor 1.

A função que representa as curvas das figuras 27 e 29 são denominadas de monótonas. Esta classe de função também é empregada para descrever o comportamento de um neurônio.

Um neurônio tem múltiplas conexões de entrada, e de várias formas pode somar os sinais provenientes das diversas conexões. Se a soma dos sinais de entrada é inferior ao valor limiar, o neurônio é mantido no estado desativado. Caso a soma atinja o nível do limiar, o neurônio é ativado e a mensagem segue avante.

No processo de procura binária o sistema recebe primeiramente as informações sobre os limites extremos da função resposta, iniciando o processo de busca. O sistema gera um nó ($F_2 = 0,5$), que é uma

possível solução. Testa se este nó é de fato a solução. Caso a solução tenha sido encontrada, então informa e interrompe o processo. Caso contrário, volta a gerar uma nova possível solução. O método gera e testa de busca é uma forma de resolução de problemas, sendo normalmente associado a outros métodos de busca.

A forma mais simples de resolver um problema é através da força. Na computação, usar a força, implica na repetição exaustiva de um procedimento que garanta a solução, caso exista uma solução. Segundo Rabuske³³, esta forma de proceder pode requisitar muito tempo, sendo útil recorrer a estratégias para reduzir o espaço de busca. Para atingir este efeito, pode ser implementado algum método heurístico que para acelerar a busca da solução de um problema recorre a quaisquer informações disponíveis. A aplicação de métodos heurísticos aumenta a eficiência de resolução de um problema, contudo, não garantindo a solução ótima.

Na procura binária, o intervalo é reduzido à metade a cada passo de busca. Gerando, após 11 tentativas de procura, o mesmo resultado que o sistema obteria, no caso de ser utilizada a força para a resolução do problema. Ao ser empregada a força bruta para a resolução do mesmo problema, determinação do ponto final de uma titulação pela variação das frações volumétricas, o número de tentativas seria no máximo igual a 2049.

Para a titulação de solução 0,01 M de HCl com solução 0,01 M de NaOH, exemplificada na tabela 4, o processo de procura pode ser entendido como o menor intervalo de frações volumétricas, cujas nos extremos do qual as respostas sobre o aparecimento de coloração sejam opostas. Assim, o intervalo de fração volumétrica que contém o ponto

final é aquele definido entre o maior valor de fração volumétrica correspondente a uma resposta é negativa, e o menor valor de fração volumétrica que resulte em uma resposta positiva. A Figura 30 mostra graficamente a lógica de busca exemplificada na tabela 4; os pontos em preto representam as tentativas não testadas, e os pontos abertos, as tentativas testadas. Como discutido previamente o intervalo que contém o ponto final é reduzido a metade, a cada nova tentativa da procura, e o processo de busca é unidirecional não retroagindo, com o avanço da procura, a um valor de fração volumétrica gerado e testado anteriormente.

As prerrogativas básicas sendo atendidas, o processo vai restringindo os limites superior ou inferior do intervalo de fração volumétrica dentro do qual existe o ponto final da titulação. Na terminologia usual de sistemas inteligentes, o sistema inicia o processo gerando duas pilhas que apresentam os valores que limitam o intervalo que contém a fração volumétrica relativa ao ponto final da titulação. A tabela 5 apresenta a sucessão dos limites superior e inferior a cada tentativa da procura, para os resultados apresentados no exemplo da tabela 4.

Figura 30. Processo de busca implementado para a titulação por procura binária, conforme tabela 4, de solução 0,01 M de HCl com solução 0,01 M em NaOH, empregando fenolftaleína como indicador. Pontos pretos = frações volumétricas não testadas. Pontos abertos = frações volumétricas testadas. Setas = rota de procura.

Tabela 5. Variação do intervalo do conjunto verdade com o avanço do método de busca, para a titulação de solução 0,01 M de HCl com solução 0,01 M de NaOH, empregando fenolftaleína como indicador.

Passo de Busca	Fração Volumétrica da solução de NaOH	Resposta do Indicador	Limite Mínimo	Limite Máximo
0	0,00000000	-	n.d.*	n.d.
1	1,00000000	+	0	1
2	0,50000000	-	0,5	1
3	0,75000000	+	0,5	0,75
4	0,62500000	+	0,5	0,625
5	0,56250000	+	0,5	0,5625
6	0,53125000	+	0,5	0,53125
7	0,51562500	+	0,5	0,515625
8	0,50781250	+	0,5	0,5078125
9	0,50390625	+	0,5	0,503890625
10	0,501953125	+	0,5	0,501953125

* n.d. = não definido

4.2.2. Titulação Fotométrica e Titulação com Detecção Fotométrica do Ponto Final

Ao ser eleito o sistema de detecção fotométrica para monitorar uma dada titulação, o operador pode ter como espécie controle do ponto final tanto uma das soluções reagentes (amostra ou titulante), caso um destas soluções absorvam radiação eletromagnética na região

do visível, o produto da reação envolvida na titulação, ou ainda, fazendo uso de uma espécie externa a reação principal (corante indicador) que seja sensível ao excesso da solução titulante.

Ao ser selecionado o procedimento de titulação baseado na adição de um corante indicador adequado para a detecção do ponto final é esperada pelo menos uma mudança abrupta na coloração da solução em análise, para poder ser aplicado o algoritmo de procura binária. Em outras palavras, o processo de titulação fotométrica^{55,56} que emprega a adição de uma solução indicadora externa para a localização do ponto final pode ser aplicado, porém com sérias restrições. Idealmente, com a adição de um certo volume do titulante à solução do titulando, esta última solução deverá apresentar um novo máximo de absorção, que possa ser medido com o detector selecionado.

Em princípio, nos procedimentos tradicionais de titulação empregando detector espectrofotométrico para o monitoramento do ponto final, qualquer das opções mencionadas para a indicação da completção da reação podem ser aplicadas. Assim, caso uma das espécies reagentes, ou o produto da reação entre as espécies, absorverem a radiação em um dado comprimento de onda, o acompanhamento da titulação pode ser realizado tomando como base a variação do sinal gerado pelo detector fotométrico (absorvância) com o volume de titulante adicionado à solução da amostra.

Uma vez que a absorvância é diretamente proporcional a concentração em solução da espécie indicadora, indiretamente é avaliada a variação da concentração desta espécie com a adição do titulante, independentemente da espécie em monitoramento ser um indicador interno ou externo da titulação.

O emprego da lógica de procura binária quando é utilizada uma das soluções reagentes como indicadora do ponto final (indicador interno⁵⁷), é exemplificada através da titulação de uma solução contendo íons Cu(II) com EDTA a pH 10 em tampão amoniacal. Os íons cobre estão na forma colorida do complexo amoniacal e durante a titulação ocorre um deslocamento no equilíbrio, favorecendo a formação do complexo com EDTA. Porém, a concentração do tampão amoniacal e do íon $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ afetam significativamente o grau de dissociação do tetramin-complexo e a razão entre as constantes de estabilidade dos dois complexos, o que resulta em uma variação discreta na absorvância medida nas vizinhanças do ponto final. A curva produzida pela variação da absorvância com a fração volumétrica, para as titulações por procura binária de solução de íons Cu^{+2} em tampão amoniacal a pH 10 com solução 0,05 M em EDTA, é apresentada na Figura 31. Para o sistema proposto foram selecionadas as seguintes variáveis: percurso analítico de 100 cm, vazão igual a $2,15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, comprimento de onda igual a 620 nm. Os dados obtidos no sistema estudado foram comparados com o valor conhecido de concentração de íons Cu (II), 0,10 M, apresentando desvio surpreendentemente grande (maior que 80 %) entre o valor esperado e o valor encontrado pelo sistema. Tal diferença pode ser explicada pelos fatos: (i) a reação de deslocamento não é instantânea; (ii) nas proximidades do ponto estequiométrico a competição entre o NH_3 e o EDTA pelos íons Cu(II) é intensa; (iii) a concentração do tampão amoniacal foi extremamente elevada (0,05 M); e, (iv) o complexo Cu(II)-EDTA absorve também no comprimento de onda selecionado.

Figura 31. Variação da absorvância na titulação por procura binária de solução amoniacal 0,1 M de Cu(II) com a fração volumétrica da solução 0,050 M de EDTA. S = sinal digital. F = fração volumétrica de EDTA. $\lambda = 620$ nm.

4.3. Seleção de Indicadores para o Processo de Titulação por Procura Binária

A utilização de indicadores externos para a detecção do ponto final de titulações foi exemplificada anteriormente para o sistema HCl e NaOH, quando solução de fenolftaleína foi empregada como indicador. Conforme discutido anteriormente, o operador deve ter previamente, o conhecimento de alguns dados sobre a solução da amostra. Tanto para o preparo da solução padronizada do titulante, como para a escolha de

um indicador adequado para o procedimento analítico. Este fato é evidenciado através de uma série de titulações consecutivas de uma mesma solução de ácido acético 0,1 M com solução padronizada de NaOH com concentração 0,09338 M, empregando em cada titulação indicadores com transições de coloração em faixas distintas de pH. As variáveis do sistema selecionadas para esta série de titulações são apresentadas na tabela 6. Os indicadores selecionados foram fenolftaleína, azul de bromotimol e alaranjado de metila. Os valores de concentração obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 6. Valores selecionados para as variáveis operacionais nas titulações de solução de ácido acético com hidróxido de sódio pelo processo de procura binária, empregando diferentes indicadores.

Variáveis	Valores Selecionados
Número de Tentativas de Procura	11
Número de Pares de Alíquotas	5
Vazão ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	2,15
Número de Réplicas das Sequências	5
Volume de uma Sequência de Alíquotas (mm^3)	366,9

O pH calculado para o ponto de equivalência no sistema proposto ácido acético e NaOH é de 8,57. Os valores de pH em que predominam as formas ácidas e básicas dos indicadores selecionados e as respectivas colorações são apresentados na tabela 8. Entre os indicadores selecionados para a avaliação o mais adequado é a fenolftaleína, dado que o valor de sua constante de dissociação é

bastante próximo ao pH calculado para o ponto de equivalência do sistema proposto.

Tabela 7. Concentrações determinadas de ácido acético aplicando o processo de titulação por procura binária com solução padronizada de NaOH 0,09338 M, empregando diferentes indicadores.

Indicador	Fração volumétrica de NaOH	Concentração Calculada (M)
fenolftaleína	50,59	0,09561
azul de bromotimol	46,48	0,08110
alaranjado de metila	8,79	0,00900

Tabela 8. Características dos indicadores ácido - base selecionados.

Indicador	Coloração		Intervalo de Transição de pH	
	forma ácida	forma básica	forma ácida	forma básica
fenolftaleína	incolor	rosa	8,2	9,6
azul de bromotimol	amarela	azul	6,0	7,6
alaranjado de metila	vermelha	amarela	3,1	4,4

Nos sistemas convencionais de titulação a seleção imprópria de um indicador faz com que a mudança de cor não seja abrupta. Esta informação não pode ser dada ao operador, pelo sistema, durante o

processo de titulação por procura binária. Desta forma é clara a necessidade do conhecimento prévio a respeito da espécie química em titulação e de sua possível concentração na solução de amostra, fornecendo as condições para que sejam escolhidas a solução titulante e o indicador adequados.

4.4. Adicionando Indicadores nas Titulação por Busca Binária

O comportamento do processo de titulação por procura binária foi avaliado quanto à adição da solução contendo o indicador nas soluções da amostra, titulante ou em ambas as soluções. A avaliação foi realizada partindo da titulação de solução de ácido forte (HCl), com solução de base forte (NaOH) e usando solução alcoólica de fenolftaleína como indicador. O comprimento de onda selecionado para o monitoramento do sinal transiente foi de 520 nm.

Quando a titulação pelo processo de procura binária é realizada adicionando à solução alcoólica do indicador exclusivamente na solução de HCl, o processo não apresenta condições de tomar decisões para os passos subsequentes, pois não existiram condições para a diferenciação dos sinais gerados nos dois primeiros passos de procura do ponto final.

A impossibilidade de diferenciação nos dois passos iniciais da titulação por procura binária ocorre devido ao fato de que o indicador, em meio ácido, não absorve radiação no comprimento de onda selecionado. O mesmo acontecendo com a solução alcalina, sem que se tenha a adição deste corante indicador. O parâmetro de comparação S_C

foi igual ao sinal gerado pelo detector em S_0 . O programa desenvolvido denuncia para o operador que ocorreu igualdade entre S_0 e S_C , suspendendo automaticamente a rotina de análise e, requisitando do operador a verificação do comprimento de onda selecionado no espectrofotômetro e das condições globais do sistema de fluxo.

No caso em que o indicador é adicionado somente na solução de NaOH, a concentração analítica da espécie indicadora é necessariamente alterada em cada sequência de alíquotas introduzidas no percurso analítico. Isto se deve ao fato do volume das alíquotas de NaOH variarem para cada sequência gerada. Este efeito foi fortemente sentido na titulação de uma solução 0,001 M de HCl com solução 0,01 M de NaOH. A fração volumétrica da solução de NaOH no ponto de equivalência seria aproximadamente de 0,11. Como foram adicionados 50 mm³ de solução 1 % (m/v) de fenolftaleína à 25 cm³ da solução do titulante (NaOH), a concentração final do indicador após a diluição foi de 0,002 % (m/v).

Efeito semelhante ao encontrado na titulação de HCl com NaOH, quando a solução indicadora foi adicionada exclusivamente na solução da base forte, se deu na titulação de íons Cu⁺² com solução padronizada de EDTA em tampão amoniacal a pH 10, discutida no item anterior.

A adição da mesma quantidade do indicador em ambas as soluções, foi a opção que apresentou os melhores resultados para o processo de busca binária. Isto porque a concentração do indicador permanece inalterada para qualquer passo da busca, já que a soma das

frações volumétricas da solução de amostra e do titulante é sempre igual a unidade.

Outra opção testada foi a condição de análise quando era efetuado o acoplamento de uma nova válvula solenóide ao sistema de fluxo, com a função específica de inserir o mesmo volume da solução contendo o corante indicador, a cada tentativa da procura. O diagrama de fluxo proposto para o sistema é apresentado na Figura 32. Para o caso específico da solução de fenolftaleína, o resultado obtido com este procedimento não foi satisfatório. Partículas residuais de fenolftaleína ocasionaram obstrução no escoamento de líquido através da válvula solenóide durante a jornada de trabalho.

4.5. Aplicando o Conceito de Titulação por Busca Binária

Conceitualmente, o mesmo sistema de fluxo pode ser empregado para titulações de soluções em uma ampla faixa de concentração. Isto foi comprovado pela titulação de uma série de soluções de concentrações variáveis de HCl com a mesma solução de NaOH, como está apresentado na Figura 19. As frações volumétricas correspondentes ao ponto final da procura binária, para os três casos apresentados foram de 0,090820, para a solução solução 0,001 M de HCl; 0,50098, para a solução solução 0,01 M de HCl; e 0,944335, para a solução solução 0,15 M em HCl. As concentrações determinadas para as soluções foram de $9,989 \times 10^{-4}$ M, $1,004 \times 10^{-2}$ M e $1,696 \times 10^{-1}$ M, respectivamente. Os desvios calculados entre os valores de concentração obtidos e os valores esperados, sugerem uma variação máxima da ordem de 13 % para o caso no qual a solução da amostra

apresentava concentração em H_3O^+ 15 vezes maior que a concentração de íons OH^- na solução do titulante.

Figura 32. Diagrama de fluxo opcional para o sistema de titulação por procura binária com linha independente para introdução do indicador. C = solução carregadora. A = solução da amostra. T = solução titulante. I = solução do indicador. R1 e R2 = bobinas de reação. x e z = pontos de junção. y = obstruidor de fluxo. V1, V2, V3 e V4 = válvulas solenóides de três vias. D = detector. B = bomba peristáltica. W = descarte.

A robustez do método proposto pode ser verificada através da ampla faixa de concentração de uma espécie de interesse presente em uma solução que pôde ser determinada fazendo uso de uma mesma solução do titulante.

Outro ponto a ser abordado é relacionado com as condições para a viabilização da implementação do processo. O processo de titulação por

busca binária sendo executado manualmente, a partir do terceiro passo de busca, as misturas para o passo seguinte devem ser preparadas de acordo com o sinal gerado pelo detector. Este procedimento deveria ser mantido até a definição do menor intervalo de fração volumétrica que contenha a fração volumétrica relativa ao ponto final da titulação.

Outra possibilidade de implementar o processo de busca binária para a localização do ponto final sem empregar recursos de automação, seria através do preparo antecipado de todas as possíveis misturas entre as soluções da amostra e do titulante. Na tabela 9 é indicado o número total de soluções que devem ser preparadas para cada passo de busca. Este seria um trabalho duro e tedioso para o analista, uma vez que seria necessário preparar mais de mil misturas das soluções reagentes com proporções volumétricas diferentes.

A duração de uma determinação de concentração empregando o sistema automatizado proposto é de cerca de 3 minutos, requerendo do operador apenas o preparo e a padronização da solução original do titulante.

Tabela 9. Número de soluções a serem preparadas para a realização de uma titulação por busca binária caso o sistema não fosse automatizado.

Passo de Busca	Número de Soluções para Execução do Passo	Quantidade Total de Soluções
0	1	1
1	1	2
2	1	3
3	2	5
4	4	9
5	8	17
6	16	33
7	32	65
8	64	129
9	128	257
10	256	513
11	512	1025
12	1024	2049

4.6. O Programa Desenvolvido para Procura Binária

O programa desenvolvido para a execução das titulações por busca binária, foi escrito em linguagem QuickBASIC (MicroSoft), versão 4.5, é apresentado de forma sumária no apêndice A. Este programa foi concebido em arranjo modular, sendo composto por cerca de 40 subprogramas e funções, podendo ser implementado em microcomputadores 286, 386 ou 486, conectados à interface PCL-711S⁴⁷.

O módulo principal do programa compreende 7 diferentes janelas com funções específicas:

- teste das válvulas solenóides;
- seleção da base de tempo, considerando a frequência de transmissão de informações no microcomputador; seleção do disco, rígido ou não, e do diretório para o armazenamento dos dados de análise;
- estabelecimento da linha de base, do zero em absorvância e de sua variância, ajustando a absorvância do detector para zero;
- seleção dos parâmetros para a titulação;
- sincronização opcional do início das etapas de amostragem com o pulso gerado pela bomba peristáltica;
- e, uma tela para início do processo de busca, através da introdução das alíquotas da solução de amostra e do titulante no percurso analítico.

Os sinais gerados pelo espectrofotômetro são transmitidos para a interface de controle e aquisição de dados, e consecutivamente processados, como apresentado no diagrama de blocos da Figura 12.

Durante a execução da titulação é estabelecida uma região no monitor de vídeo, onde podem ser acompanhados, através de uma curva, os pontos relacionados com os sinais transientes gerados pelo detector. Em outra área do monitor é indicado para o operador o valor máximo do sinal transiente obtido para uma dada sequência, bem como o intervalo de fração volumétrica que contém a transição de coloração do corante indicador.

Caso o número de soluções de amostras a serem tituladas seja maior que dois, o sistema de fluxo pode sofrer uma pequena modificação, como apresentado no diagrama de fluxo da Figura 33, onde uma válvula solenóide é associada ao ponto de junção y, de forma a alterar a direção do fluxo durante a troca da solução de amostra. A rotina para acionamento das válvulas solenóides, para este sistema, segue o diagrama de blocos da Figura 34. Com o acoplamento de uma nova válvula solenóide a etapa de troca de amostra é tremendamente facilitada, visto que ao serem acionadas conjuntamente as válvulas **V2** e **V4** a amostra flui em direção a bomba peristáltica, sem passar pelo detector. Em outras palavras, durante a troca de amostras, as possíveis bolhas de ar que podem ser introduzidas no percurso analítico são desviadas da cela de fluxo, sendo aspiradas diretamente para a bomba peristáltica.

Figura 33. Diagrama de fluxo alternativo para titulações de uma série de soluções de amostras aplicando o conceito de procura binária. B = bobina de reação; D = detector; P = bomba peristáltica; W = despejo; V1, V2, V3 e V4 = válvulas solenóides. x = obstruidor de fluxo e y = ponto de junção.

Figura 34. Diagrama de blocos simplificado para o processo alternativo de busca binária, correspondente. NP = número de pulsos; V1, V2, V3 e V4 = válvulas solenóides. T = tempo de acionamento; Φ = vazão; F = fração volumétrica; a e b = soluções do titulante e da amostra.

○ = válvula ativada e ● = válvula desativada.

Outra opção deste programa é a possibilidade de acionamento de uma rotina para estabelecimento do espectro de uma ou mais soluções, utilizando a qualidade de aquisição e processamento de dados da interface de controle. A varredura da faixa definida de comprimentos de onda é realizada manualmente. A curva referente ao espectro de absorção é obtida através de algum pacote gráfico ou estatístico, por exemplo o Origin 3.0 (MicroCal).

Um motor de passo poderia ser associado ao seletor de comprimento de ondas do espectrofotômetro, permitindo a automatização deste processo de varredura. Este seria um investimento bastante elevado para um equipamento com sistema óptico mediano (banda larga).

A rotina do programa desenvolvido gera uma matriz, onde são relacionados os comprimentos de onda com os sinais gerados pelo detector. A planilha é armazenada no disco rígido em ASCII.

A aplicação deste procedimento sugere que primeiramente sejam definidos os sinais de referência, para cada comprimento de onda. Estes, são obtidos fazendo escoar pelo percurso analítico a solução carregadora. O espectro de absorção das soluções de amostra e do titulante, com ou sem a adição do indicador, são obtidos relacionando o sinal obtido com o sinal de referência, para cada comprimento de onda selecionado.

4.7. Outras Aplicações do Processo de Titulação por Busca Binária

Todos os testes iniciais de maleabilidade, robustez e confiabilidade no processo de titulação por procura binária foram realizados com uma bateria de titulações em sistema convencional de titulação de ácido forte com base forte. A metodologia de titulação desenvolvida nesta tese foi

aplicada com sucesso nos laboratórios do CENA-USP para uma série de outros sistemas que relatamos a seguir a título de informação.

A titulação de solução 0,2 M de HCl com solução padronizada de NaOH, 0,1002 M, foi realizada em tréplica usando solução de verde de bromocresol como corante indicador. Nas três titulações consecutivas a fração volumétrica de NaOH, correspondente à transição de coloração do indicador, foi de 0,664, para 9 passos de busca. A concentração de HCl determinada pelo método de titulação por procura binária foi de 0,1980 M. Comparando com o método convencional de titulação através da aplicando do teste *t*-pareado o resultado obtido pelo processo de procura binária não mostrou diferença significativa para 95 % de confiabilidade.

O processo também foi aplicado para a determinação da acidez em amostra de bebida alcoólica (Cachaça Cayuba, Ceará), titulando esta amostra com solução padronizada 0,009978 M NaOH, e usando fenolftaleína como indicador. O interesse nesta determinação estava relacionado com a possibilidade do processo em executar a titulação de soluções parcialmente homogeneizáveis. O pH encontrado para a amostra foi de 3,8.

O método foi aplicado com sucesso para a determinação da concentração de solução de ácido bórico por titulação de neutralização. O método utilizado empregava a adição de uma massa conhecida de manitol à solução de ácido bórico, e titulava a solução resultante com solução padronizada de NaOH, empregando fenolftaleína como indicador. A faixa de concentração de ácido bórico possível de ser determinada pelo método da busca binária era relacionada com o volume das alíquotas e com a quantidade de manitol adicionado na solução.

Este método vem sendo alterado de forma a permitir sua aplicação na determinação de teores de frutose em adoçantes. Para tal objetivo, uma alíquota de volume conhecido de solução de ácido bórico é misturada com uma massa conhecida do adoçante. A mistura é, então, levada para a determinação da concentração de íons H^+ livres. A quantidade de H^+ livre é proporcional ao número de moles de frutose existente no adoçante. O processo poderia ser aplicado para a determinação sequencial de frutose e glucose, associando ao sistema de fluxo uma coluna contendo enzimas que permitam a inversão da glucose.

O método também foi aplicado para a determinação por volumetria de íons Mg^{+2} com solução padronizada de EDTA. Para esta titulação a solução carregadora foi uma solução tampão amoniacal ($pH = 10$) e o indicador empregado foi o negro de eriocromo - T. Neste procedimento foram adicionadas nas soluções de magnésio e do quelante massas iguais da mistura do indicador com nitrato de potássio. Os limites inferior e superior de concentração do íon metálico são estabelecidos como para a titulação de neutralização de ácido clorídrico com hidróxido de sódio. Os resultados obtidos quando comparados ao método convencional de titulação com o mesmo indicador não apresentou diferenças significativas.

Outra aplicação a ser ressaltada é a titulação de uma solução contendo mistura dos ácidos acético e clorídrico. Para este sistema são realizados dois processos de busca, relacionados com os dois indicadores selecionados para as determinações, alaranjado de metila e fenolftaleína. A determinação da concentração de ácido clorídrico foi realizada com alaranjado de metila e a determinação da concentração de ácido acético na solução da amostra empregando solução de fenolftaleína como

indicador. Aplicando o teste t -pareado, os resultados obtidos pelo método convencional e por procura binária mostraram-se comparáveis para nível de confiabilidade de 95%.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos aplicando o método de titulação por busca binária indicam a potencialidade deste procedimento para executar análises volumétricas. Porém, a precisão do processo é fortemente dependente da precisão nas amostragens das alíquotas e, conseqüentemente das variações de vazão decorrentes da bomba peristáltica.

O método pode ser aplicado fazendo uso de várias classes de detectores, além do fotométrico. Para um detector ser empregado com sucesso, três premissas devem ser respeitadas: i) os sinais gerados nos dois primeiros passos de busca sejam diferentes; ii) a função relacionada com a variação do sinal gerado pelo detector com a fração volumétrica deve ser monótona e; iii) a variação no parâmetro físico sobre investigação deve ocorrer no ponto estequiométrico.

O desenvolvimento desta metodologia de titulação baseada no processo das razões molares resultou em um processo bastante elegante de análise com um espectro de aplicação muito amplo. A dificuldade relatada para a titulação de ácido clorídrico com solução de hidróxido de sódio, quando a solução do indicador é adicionada apenas na solução contendo a base, pôde ser verificada também no processo de titulação fotométrica, como na titulação de cobre com EDTA. Esta mácula seria eliminada se o processo de procura binária fosse desenvolvido com base no método das razões molares. Isto ocorreria dada a possibilidade de

construir sequências ternárias de amostra, titulante e diluente, onde o volume da alíquota da amostra seria mantido durante todas as tentativas da procura, variando os volumes das alíquotas de titulante e diluente. Este método permitiria a determinação da concentração de espécies químicas de interesse em meios bastante adversos, como por exemplo a determinação do pH em amostras de vinhos tintos ou leite.

O programa desenvolvido foi testado por outros operadores com excelente resposta. O processo de procura binária abre uma perspectiva muito interessante de aplicação de algoritmos para gerenciar procedimentos de análises químicas.

Apenas quem já realizou uma quantidade enorme de titulações e por falta de habilidade, ou desleixo, não conseguiu detectar o ponto final, consegue entender a beleza deste processo.

5.1. Trabalhos Futuros

O sistema futuramente deve ser redefinido para ambiente Windows, afim de expandir os limites de memória liberadas para o sistema operacional. Uma vez que este titulador, ou gerenciador de análises, necessitará de bibliotecas e bancos de dados específicos. Para tanto será empregado o contador de tempo da interface PCL - 711S para garantir a introdução de alíquotas precisas das soluções de amostra e titulante.

O processo de titulação por procura binária pode ser implementado em tituladores automáticos estacionários baseado no preparo de um número pequeno de misturas das soluções de amostra e titulante e, comandado por computador. Para tal objetivo seriam necessárias noções

de robótica e a estruturação de um sistema preciso de tomadas de alíquotas, independente de bombas peristálticas.

O método da multicomutação pode ser facilmente adaptado para gerar curvas analíticas partindo de uma única solução de concentração conhecida. O mesmo pode, também ser empregado para processos que necessitem de adição de padrão. Não seriam necessárias modificações ou adequações no sistema de fluxo empregado na titulação por busca binária, para que este realize estas outras atividades.

CAPÍTULO 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ziegel, H., *Z. Anal. Chem.*, **53** (1914) 755.
2. Whitnah, C.H., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5** (1933) 352.
3. Shenk, W.E.; Fenwick, F., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **7** (1935) 194.
4. Berhenke, L.F.; Britton, E.C., *Ind. Eng. Chem.*, **38** (1946) 544.
5. Lingane, J.J., *Anal. Chem.*, **20** (1948) 285.
6. Zimmerli, F.H., *Anal. Instrum.*, **5** (1967) 1.
7. Blaedel, W.J.; Laessig, R.H., *Anal. Chem.*, **36** (1964) 1617.
8. Ruzicka, A.J.; Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975) 145.
9. Blaedel, W.J.; Hicks, G.P., *Anal. Chem.*, **34** (1962) 388.
10. Fleet, B.; Ho, A.Y.W., *Anal. Chem.*, **46** (1974) 9.
11. Ruzicka, A.J.; Hansen, E.H.; Mosbaek, H., *Anal. Chim. Acta*, **98** (1977) 235.
12. Ramsing, A.U.; Ruzicka, A.J.; Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, **129** (1981) 1.
13. Stewart, K.K.; Rosenfeld, A.G., *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2368.
14. Pardue, H.L.; Fields, B., *Anal. Chim. Acta*, **124** (1981) 39.
15. Stewart, K.K., *Anal. Chem.*, **55** (1983) 931A.
16. Blaedel, W.J.; Laessig, R.H., *Anal. Chem.*, **37** (1965) 332.
17. Martínez-Calatayud, J.; Campús, P.; Micó, R., *Analyst*, **112** (1987) 1063.

18. Marcos, J.; Ríos, A.; Valcárcel, M., *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 489.
19. Marcos, J.; Ríos, A.; Valcárcel, M., *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 495.
20. Yarnitzky, C.N.; Klein, N.; Cohen, O., *Talanta*, **40** (1993) 1937.
21. Yarnitzky, C.N.; Klein, N.; Cohen, O., *J. Anal. Instr.*, **40** (1993) 1937.
22. Bartrolí, J.; Alerm, L., *Anal. Chim. Acta*, **269** (1992) 29.
23. Bartrolí, J.; Alerm, L.; Garcia-Raurich, J.; Masip, J., *Quim. Anal.*, **13** (1994) 31.
24. Agudo, M.; Marcos, T.; Rios, A.; Valcarcel, M., *Anal. Chim. Acta*, **239** (1990) 211.
25. Sagara, F.; Kobayashi, T.; Tajima, T.; Ijyuin, H.; Yoshida, I.; Ishii, D.; Ueno, K., *Anal. Chim. Acta*, **261** (1992) 505.
26. Korn, M.; Gouveia, L.F.; de Oliveira, E.; Reis, B.F., *Anal. Chim. Acta*, **313** (1995) 177.
27. Fuhrmann, B.; Spohn, U., *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 397.
28. Fuhrmann, B.; Spohn, U., *J. Autom. Chem.*, **15** (1993) 209.
29. Nagy, G.; Toth, K.; Pungor, E., *Anal. Chem.*, **47** (1975) 1460.
30. Petty, J.D.; Petty, D.A.; Peachey, R.M.; Smith, T.K.; Krieger, B.L., *Talanta*, **41** (1994) 359.
31. Blaedel, W.J.; Laessig, R.H., *Ad. Anal. Chem. and Instrum.*, **5** (1966) 69.
32. Olim, A.; Wikmark, G., *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1402.
33. Rabuske, R.A., “**Inteligência Artificial**”, Editora da UFSC, Florianópolis, Brasil, 1995.
34. Liscouski, J.G., *Anal. Chem.*, **54** (1982) 849A.

35. Maj, S.P., “**The Use of Computer for Laboratory Automation**”, Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1993.
36. Wikmark, G., *Anal. Instrum.*, **13** (1984) 145.
37. Job, P., *Ann. Chim.*, **9** (1928) 113.
38. Vorburgh, W.C.; Cooper, G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 437.
39. Harvey, A.E.; Manning, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 4438.
40. Harvey, A.E.; Manning, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 4744.
41. Ríos, A.; Luque de Castro, D.; Valcárcel, M., *J. Chem. Educ.*, **63** (1986) 552.
42. Christian, G.D., “**Analytical Chemistry**”, Ed. John Willey & Sons, 4^o ed., 1986.
43. Johansson, A., *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 97.
44. Underwood, A.L., *Ad. Anal. Chem. Instrum.*, **3** (1964) 31.
45. Lastman, G.J.; Sinha, N.K., “**Microcomputer-Based Numerical Methods for Science and Engineering**”, Saunders College Publishing 1989.
46. Martinho, E.J.C., Oliveira, J.C.; Fortes, M.A., “**Matemática Para o Estudo da Física**”, Fundação Calouste Gubenkian, Lisboa, Portugal, 1985.
47. Documento Técnico, “**PCL-711S interface card user manual**”, Advantech Co., Taiwan, 1992.
48. Reis, B.F.; Giné, M.F.; Zagatto, E.A.G.; Lima, J.L.F.C.; Lapa, R.A., *Anal. Chim. Acta*, **293** (1994) 129.

49. Martelli, P.B.; Reis, B.F.; Kronka, E.A.M.; Bergamin F^o, H.; Korn, M.; Zagatto, E.A.G.; Lima, J.L.F.C; Araújo, A.N., *Anal. Chim. Acta*, **308** (1995) 397.
50. Bergamin F^o, H.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G., *Anal. Chim. Acta*, **97** (1978) 427.
51. Kronka, E.A.M.; Korn, M.; Reis, B.F., *Anal. Chim. Acta*, **no prelo**.
52. Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffrey, G.H.; Mendham, J., “**Vogel’s Textbook of Quantitative Inorganic Analysis**”, Longman Group Limited, Análise, Londres, UK, 1978.
53. Hargis, L.G., “**Analytical Chemistry**”, Prentice-Hall Inc., NJ, USA, 1988.
54. Headridge, J.B., *Talanta*, **1** (1958) 293.
55. Higushi, T.; Rehm, C.; Barnstein, C., *Anal. Chem.*, **28** (1956) 1506.
56. Johansson, A., *Anal. Chim. Acta*, **61** (1972) 285.
57. Flashka, H., *Talanta*, **8** (1961) 381.

APÊNDICE 1

' variaveis => sempre com letras minúsculas

' comandos do QuickBASIC => sempre em maiúsculas

' sub rotinas ou funcoes => primeira letra maiúscula e

restantes

minúsculas

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

1. Declaração das sub - rotinas e funções associadas no
módulo principal do programa desenvolvido para titulação
por procura binária:

DECLARE FUNCTION Injeta! (c\$)

DECLARE FUNCTION Leitura! (n AS INTEGER)

DECLARE FUNCTION CursorOperParamKey! (toot!, a%, B!, c\$)

DECLARE FUNCTION CursorAdvanced! (toot!, a%, c\$)

DECLARE FUNCTION GetIntegerPositive! (toot!)

DECLARE FUNCTION ComputDesign\$ (toot!)

DECLARE FUNCTION CursorDriveSelect\$ (toot!)

DECLARE FUNCTION ConfirmOperKey\$ (toot!, c\$)

DECLARE SUB Referencia (ang!, h AS INTEGER, c!)

DECLARE SUB WaitRoletaUp (n AS INTEGER)

DECLARE SUB PlotaSinal (ponto%)

DECLARE SUB Numerao (zero.x!, zero.y!, numero!, cor!, delta!)

DECLARE SUB HighNumber (x!, y!, a!, cor!, delta!)

DECLARE SUB PlotaSD ()

DECLARE SUB BinaryName ()

```

DECLARE SUB Menu ()
DECLARE SUB WaitSegundos (s AS INTEGER)
DECLARE SUB DoInj ()
DECLARE SUB Relatorio ()
DECLARE SUB PrintParam ()
DECLARE SUB InputParam ()
DECLARE SUB OpenDataFile ()
DECLARE SUB ContaRoletes ()
DECLARE SUB TestaValvulas ()
DECLARE SUB Transf (x AS STRING)
DECLARE SUB Valvula (valv AS INTEGER)
DECLARE SUB GetAnyKey (i$)
DECLARE SUB PressKey (template$, press$)
DECLARE SUB WaitTempo (ut AS INTEGER)

```

2. Declaração das constantes e das variáveis globais e de variáveis locais empregadas no módulo principal do programa:

```

COMMON SHARED yp0 AS INTEGER 'zero da escala do
fiagrama em pixels
COMMON SHARED ymax AS INTEGER 'max da escala do
fiagrama em pixels
COMMON SHARED sig0 AS INTEGER 'zero da escala do
fiagrama (digital)
COMMON SHARED sigmax AS INTEGER 'max da escala do
fiagrama (digital)

```

‘declaração das variáveis associadas com a interface PCL-711S

```

COMMON SHARED pa AS INTEGER, pb AS INTEGER

```


COMMON SHARED port%, pe1, pe2, da1, da2

‘declarando as variáveis correspondentes ao diretório e arquivo para salvar os dados da ‘titulação por procura binária

COMMON SHARED filename AS STRING, path AS STRING

‘declarando as variáveis do sistema:

- ‘ - plugT = tempo total de abertura das válvulas solenóides;
 - ‘ - npul = número de pulsos (pares de alíquotas);
 - ‘ - replicados = número de réplicas de um mesma tentativa;
 - ‘ - espera = tempo de espera para a leitura dos sinais gerados pelo detector;
 - ‘ - le = número de conversões A/D por leitura;
 - ‘ - pto = número de tentativas de procura.
-

COMMON SHARED plugT, npul AS INTEGER, replicados AS INTEGER

COMMON SHARED espera AS INTEGER, le AS INTEGER, pto AS INTEGER

‘outras variáveis globais

COMMON SHARED clo AS INTEGER, fim AS INTEGER, ini AS INTEGER
COMMON SHARED vaz.ini, vaz.ini.microseg, vol.stringT
COMMON SHARED smax AS INTEGER, plugA AS INTEGER, plugB AS INTEGER
COMMON SHARED ptcor, vol
COMMON SHARED escvalv AS STRING, save.flag
COMMON SHARED dd AS STRING
COMMON SHARED sig0.media, sig0.sd

```
COMMON SHARED signal.leit
COMMON SHARED px, py, old.px, old.py
COMMON SHARED fat.eixo.x, fat.eixo.y
COMMON SHARED conta.ponto, conta.rep
COMMON SHARED base.tempo, tempo.flag, BASET
COMMON SHARED tela
COMMON SHARED opcao6.flag, opcao7.flag, conf.flag
COMMON SHARED zero.x, zero.y, delta, cor
```

```
DIM SHARED vv(8) AS INTEGER
DIM SHARED sm(1000)
DIM SHARED Bina(10000)
DIM SHARED Palavra(10000)
DIM SHARED Tela1(16000)
DIM SHARED Tela2(16000)
DIM SHARED ref(20)
DIM SHARED siglido(1000)
```

‘representação das válvulas solenóides

```
DIM SHARED v1 AS INTEGER, v2 AS INTEGER
DIM SHARED v3 AS INTEGER, v4 AS INTEGER
DIM SHARED v5 AS INTEGER, v6 AS INTEGER
DIM SHARED v7 AS INTEGER, v8 AS INTEGER
```

‘contantes

```
CONST YES = 1, NO = 0
CONST HOME = &H47, UP = &H48, PGUP = &H49, DOWN =
&H50
CONST PGDN = &H51, ENDD = &H4F, RIGHT = &H4D, LEFT =
&H4B
```

CONST TABB = &H9, SHIFT.TABB = &HF, ENTER = &HD
 CONST PI = 3.1416
 CONST GRAFXi = 1 'x esquerdo da moldura grafico
 CONST GRAFXf = 639 'x direito da moldura grafico
 CONST GRAFYi = 5 'y superior da moldura grafico
 CONST GRAFYf = 285 'y inferior da moldura grafico

DIM z AS INTEGER
 DIM valor.ini AS INTEGER
 DIM direc.flag AS INTEGER
 DIM GANHO = 4

Bits de endereçamento para o acionamento das válvulas
 solenóides:

CONST v1 = 1, v2 = 2, v3 = 4, v4 = 8, v5 = 16, v6 = 32, v7 = 64, v8 =
 128
 vv(1) = v1: vv(2) = v2: vv(3) = v3: vv(4) = v4
 vv(5) = v5: vv(6) = v6: vv(7) = v7: vv(8) = v8

Definição dos endereçamentos da interface de controle e
 aquisição de dados, PCL-711S:

'Endereço da interface PCL-711S
 port% = &H220
'Endereço para ativar a porta A da PCL-711S
 pb = port% + 13
'Endereço para ativar a porta B da PCL-711S
 pa = port% + 14
'Endereço da porta de entrada do conversor analógico / digital: bits
menos 'significativos

pe1 = port% + 6

*'Endereço da porta de entrada do conversor analógico / digital: bits
mais significativos*

pe2 = port% + 7

*'Endereço da porta de entrada do conversor digital / analógico: bits
menos 'significativos*

da1 = port% + 4

*'Endereço da porta de entrada do conversor digital / analógico: bits
mais 'significativos*

da2 = port% + 5

Coordenadas gráficas:

'pixel correspondente ao zero da escala na ordenada

yp0 = GRAFYf - 5

'pixel correspondente ao máximo da escala na ordenada

ypmax = GRAFYi

'sinal digital correspondente ao máximo da escala

sigrange = 1000

'estabelece o número de pixel da ordenada

yrange = ypmax - yp0

'determina o número pixel correspondentes a 1 unidade digital

fat.eixo.y = yrange / sigrange

soa = YES *'sinaliza com um bip caso uma tecla inadequada
seja precionada*

TIMER ON *'ativa o contador de tempo do microcomputador*

BinaryName *'marca e registro do programa*

repete = 0

BASET = 115

DO

```

DO
  CLS          'limpa a tela
  Menu        'acessa a subrotina MENU para escolha da
              função
              'enquanto o MENU estiver aparecendo mostra o horário.
  ON TIMER(1) GOSUB HORA
  'só avança, saindo da tela de MENU, após pressionadas uma das
  teclas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou F.
  PressKey "1234567F", a$
  TIMER OFF    'Desativa o contador de tempo ao aer
              selecionada uma das          'opções da sub rotina PressKey
  a$ = UCASE$(a$)
  CLS
  SELECT CASE a$
    CASE IS = "1"      'Leitura da linha de base (para estimar
                        Sinal Dig=>0.0 Abs).
      CLS
      m = 0
      le = 2500        'Executa 2500 conversões de sinal analógico
                        para digital.
      LINE (0, 0)-(210, 110), 4, BF
      LINE (20, 100)-(100, 100)
      CIRCLE (100, 100), 80, , -.0001, PI
      k = 10          'Por defeito, número de repetições igual a 10.
      ang1 = PI/10
      ang = 0
      FOR a% = 1 TO 10
        ref(a%) = Leitura(le)  'Ativa a função de conversão de sinal
                                analógico em          'digital.
        resul = ref(a%)
        m = m + resul          'Soma os resultados em sinais digitais.
      CALL Referencia(ang, a%, resul)

```

```

NEXT a%
sig0 = m / 10          'Faz a média dos 10 resultados.
                        'Cálculo do desvio padrão para o zero de absorvância.
sig0.media = sig0
sig0.soma = 0
FOR a% = 1 TO 10
    sig0.soma = sig0.soma + ((sig0 - ref(a%)) ^ 2)
NEXT a%
sig0.sd = SQR(sig0.soma / (10 - 1))
LOCATE 8, 1: PRINT "VALOR DETERMINADO = ";
sig0.media
LOCATE 9, 1: PRINT "RSD = "; sig0.sd * 100 / sig0.media
PlotaSD
SLEEP 5

```

```

CASE IS = "2"          'Teste das válvulas solenóides.
CLS
SCREEN 12
'$INCLUDE: 'C:\figvalv.bas'  'Ativa o programa figvalv.bas
através                      'de metacomando.
TestaValvulas          'Ativa o sub programa TestaValvulas.

```

```

CASE IS = "3"          'Determina a base de tempo para o
                        acionamento das                'válvulas solenóides,
                        partindo da referência de tempo
                        'característica do computador em uso. Caso a opção não
                        'seja selecionada tempo.flag = 0 e BASET =
115.
tempo.flag = 1
WaitSegundos 10        'Para o cálculo da nova base de tempo,
                        o procedimento                'requer, por defeito, 10
                        segundos, aplicando a sub rotina
                        'WaitSegundos.

```

CASE IS = "4"	<i>'Testa o sincronizador de pulsos da bomba peristáltica.</i>
CLS	
SCREEN 12	
'\$INCLUDE: 'C:\ dperista.bas'	<i>'Ativa o programa dperista.bas por</i>
	<i>'metacomando.</i>
ContaRoletes	<i>'Sub rotina para contagem de roletes da bomba</i>
	<i>'peristáltica que passam por um ponto de referência.</i>

CASE IS = "5"	<i>'Avalia o sinal máximo produzido pelas soluções da amostra e do titular, quando estas fluem continuamente pela célula de fluxo. Permite a avaliação do grau de dispersão das alíquotas nas 2 tentativas iniciais da procura binária.</i>
---------------	---

CLS

```
'$INCLUDE: 'c:\qb45\mauro\testamo.bas'
sig.max.amostra = Injeta("amostra")
PRINT "Sinal maximo da amostra = ";
PRINT USING "#####.##"; sig.max.amostra
```

CLS

```
'$INCLUDE: 'c:\qb45\mauro\testtit.bas'
sig.max.titular = Injeta("titular")
PRINT "Sinal maximo do titular = ";
PRINT USING "#####.##"; sig.max.titular
```

CASE IS = "6"	<i>'Seleciona os valores das variáveis operacionais, define se os sinais máximos de cada tentativa serão armazenados e executa as 2 tentativas iniciais da procura binária.</i>
---------------	---

```

opcao6.flag = 1
opcao7.flag = 0
CLS
SCREEN 12
DO
    LOCATE 10, 20
    perg$ = " Deseja Salvar os Dados "
    r$ = ConfirmOperKey$(YES, perg$)
    IF r$ = "S" THEN
        save.flag = 1
        EXIT DO
    ELSEIF r$ = "N" THEN
        save.flag = 0
        EXIT DO
    END IF
LOOP
IF save.flag = 1 THEN OpenDataFile
DO
    PrintParam                                'Imprime no monitor os valores
das variáveis                                'estabelecidos por defeito.
    conf.flag = 1
    perg$ = " Confirma todos os dados "
    k$ = ConfirmOperKey$(YES, perg$)
    CLS
    IF UCASE$(k$) = "S" THEN
        EXIT DO
    ELSEIF UCASE$(k$) = "N" THEN
        CLS
        InputParam                            'Caso os valores definidos por
defeito não sejam                            'aceitos o
operador pode introduzir novos valores.
    END IF

```


LOOP

*'Imprime no monitor de vídeo a moldura e a escala para os
picos FIA.*

fat.eixo.x = (GRAFXf - GRAFXi) / ((pto + 1) * espera *
replicados)

LINE (GRAFXi, GRAFYi)-(GRAFXf, GRAFYf), 8, BF

FOR x = GRAFXi TO GRAFXf STEP 20

LINE (x, GRAFYf)-(x, GRAFYi), 0, , &H1111

NEXT

FOR y = GRAFYi TO GRAFYf STEP 40

LINE (GRAFXf, y)-(GRAFXi, y), 0, , &H1111

NEXT

conta.ponto = 0 *'Contador do número de tentativas de
procura.*

ini = 0 *'Início da busca, por defeito = 0.*

fim = 100 *'Final da busca, por defeito = 100.*

min = ini *'Limite mínimo para a procura.*

max = fim *'Limite máximo para a procura.*

stepmin = .1 *'Passo mínimo autorizado de procura.*

ptcor = min *'Primeiro ponto a ser testado.*

passo = max - min *'Passo inicial.*

direc = 1 *'Sentido inicial de procura*

treshold = 10000 *'Valor maior que o máximo possível de
leitura, valor*

*'máximo de leitura = 4096. Variável que
define o limiar.*

DO

conta.ponto = conta.ponto + 1 *'Incrementa uma unidade
na contagem 'das tentativas de
procura.*

LOCATE 22, 1

'Por defeito, se for a primeira tentativa de procura, a fração volumétrica será aumentada. Caso seja a segunda tentativa em execução, para a terceira tentativa de procura, a fração volumétrica será diminuída.

IF conta.ponto = 1 THEN direc.flag = 1

IF conta.ponto = 2 THEN direc.flag = -1

PRINT conta.ponto; USING " ###.###"; ptcor

vol = ptcor

DoInj *'Rotina para cálculo dos intervalos de tempo de acionamento das válvulas solenóides e para executar as*

'introduções das alíquotas.

res = smax

'Cálculo do valor limiar para execução da procura binária.

IF conta.ponto = 1 THEN valor.ini = res

IF conta.ponto = 2 THEN

IF valor.ini < res THEN

threshold = valor.ini + (res - valor.ini) * .1

tre.flag = 0

ELSEIF valor.ini > res THEN

threshold = res + (valor.ini - res) * .1

tre.flag = 1

ELSE

'Caso os sinais nos dois primeiros passos sejam iguais a rotina informa ao operador da impossibilidade do prosseguimento da procura binária. 'Requisitando do mesmo a averiguação das válvulas, do comprimento de 'selecionado e das condições das interfaces.

BEEP

CLS

SCREEN 7

PRINT UCASE\$("Nao Pode Ser Realizada")

```

PRINT
PRINT
PRINT "Verifique as valvulas,"
PRINT "o comprimento de onda selecionado"
PRINT "e se as interfaces estao ligadas."
DO: LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
END
END IF
END IF
LOCATE 23, 1: PRINT treshold  'Resultado digital a ser
procurado.
cor = 8
LINE (0, 350)-(210, 480), cor, BF
Numerao 5, 370, res, cor, 20
ptold = ptcor 'Guarda ponto de teste
anterior.
ptcor = ptold + passo * direc.flag 'Calcula novo ponto de
teste.
passo = passo / 2 'Diminui a 1/2 do passo
de procura.
LOOP UNTIL conta.ponto = 2
GET (0, 0)-(200, 285), Tela1

```

```

CASE IS = "7"
opcao7.flag = 1
SCREEN 12
repete = repete + 1
IF repete < 10 THEN
repete$ = "00" + STR$(repete)
ELSEIF repete >= 10 AND repete < 100 THEN
repete$ = "0" + STR$(repete)
ELSE
repete$ = STR$(repete)

```

```

    END IF
    CLS
    EXIT DO
    CASE IS = "F"
        END
    CASE ELSE
    END SELECT
LOOP

```

```

DO
    SCREEN 12
    tela = 1
    LINE (GRAFXi, GRAFYi)-(GRAFXf, GRAFYf), 8, BF
    FOR x = GRAFXi TO GRAFXf STEP 20
        LINE (x, GRAFYf)-(x, GRAFYi), 0, , &H1111
    NEXT
    FOR y = GRAFYi TO GRAFYf STEP 40
        LINE (GRAFXf, y)-(GRAFXi, y), 0, , &H1111
    NEXT
    IF opcao6.flag = 1 AND opcao7.flag = 1 THEN
        PUT (0, 0), Tela1, PSET          'Salva a impressão dos picos FIA
e da moldura.
    ELSE
    END IF
    DO
        conta.ponto = conta.ponto + 1      'incrementa contador
        LOCATE 20, 1
        PRINT conta.ponto; USING " ###.###"; ptcor; passo * direc.flag;
        vol = ptcor
        DoInj
        res = smax
        LOCATE 28, 37: PRINT "LIMIAR => "; treshold
        cor = 8

```

```

LINE (0, 350)-(210, 480), cor, BF
Numerao 5, 370, res, cor, 20
IF conta.ponto >= 3 THEN
    SELECT CASE res                                'Determina o sentido de
procura.
        CASE IS = treshold
            passo = 0
            BEEP
            g$ = " Ponto  Final"
            x% = 40 - LEN(g$) / 2
            LOCATE 3, x%
            PRINT g$
        CASE IS > treshold
            IF tre.flag = 0 THEN
                direc.flag = -1
            ELSE
                direc.flag = 1
            END IF
        CASE IS < treshold
            IF tre.flag = 0 THEN
                direc.flag = 1
            ELSE
                direc.flag = -1
            END IF
        END SELECT
    END IF
    ptold = ptcor                                'Guarda ponto de teste anterior.
    ptcor = ptold + passo * direc.flag            'Calcula novo ponto de teste.
    passo = passo / 2                             'Diminui a 1/2 o passo de
procura.
LOOP UNTIL passo <= stepmin / 2
CLOSE #1                                         'Fecha arquivo de dados.

```

```

arquivo$ = filename + "." + repete$
Valvula 0                               'Desativa todas as valvulas.
BEEP
GetAnyKey a$
    xp = 0
    LOOP WHILE UCASE$(a$) = "R"   'Pressionando a tecla <R>
        libera a rotina.
    LOOP
END

```

```

HORA:
    LOCATE 7, 43: PRINT " "; TIME$; " "
    RETURN

```

'Os sub programas:

```

SUB ArmazenaTela1
GET (0, 0)-(640, 289), Tela1
CLS
LINE (GRAFXi, GRAFYi)-(GRAFXf, GRAFYf), 15, B
tela = 2
END SUB

```

```

SUB BinaryName
SCREEN 8
LOCATE 2, 2
COLOR 15, 9
LINE (0, 0)-(200, 40), 9, BF
PRINT "BINARY SEARCH TITRATION"
LOCATE 3, 2
PRINT "v. 2, 1994"
LOCATE 4, 2

```

```

GET (0, 0)-(200, 40), Bina
COLOR 15, 15
CLS
COLOR 15, 9
LOCATE 2, 2
PRINT "Enter"
GET (0, 0)-(50, 20), Palavra
CLS
END SUB

```

FUNCTION ComputDesign\$ (toot)

*'Aceita somente teclas de direcionamentos UP, DOWN além de
<ENTER>.*

'Se toot = 1 (YES), soa o beep se a tecla pressionada for inadequada.

```

SCREEN 9
WINDOW (0, 0)-(100, 100)
LINE (10, 10)-(40, 90), 15, B
LINE (15, 75)-(35, 85), 15, B
LINE (15, 50)-(30, 55), 15, B
'Círculo do drive c.
CIRCLE (35, 40), 1
'Círculo do drive b.
CIRCLE (33, 51), .5, , , , .5
'Círculo do drive a.
CIRCLE (18, 83), .5, , , , .5

```

```

w = 1
LOCATE 5, 20: PRINT " A "
LOCATE 11, 20: PRINT " B "
LOCATE 16, 20: PRINT " C "
DO
    keycode = 0

```

```

DO
    k$ = INKEY$
LOOP UNTIL k$ <> ""
IF LEN(k$) = 2 THEN
    keycode = ASC(RIGHT$(k$, 1))
ELSE
    keycode = ASC(k$)
END IF
SELECT CASE keycode
CASE UP
    w = w - 1
    IF w < 1 THEN w = 3
    'Círculo do drive c.
    CIRCLE (35, 40), 1
    IF w <> 3 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 3 THEN DRAW "p14,15"
    'Círculo do drive b.
    CIRCLE (33, 51), .5, , , , .5
    IF w <> 2 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 2 THEN DRAW "p14,15"
    'Círculo do drive a.
    CIRCLE (18, 83), .5, , , , .5
    IF w <> 1 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 1 THEN DRAW "p14,15"
CASE DOWN
    w = w + 1
    IF w > 3 THEN w = 1
    'Círculo do drive c.
    CIRCLE (35, 40), 1
    IF w <> 3 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 3 THEN DRAW "p14,15"
    'Círculo do drive b.

```



```

    CIRCLE (33, 51), .5, , , , .5
    IF w <> 2 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 2 THEN DRAW "p14,15"
    'Círculo do drive a.
    CIRCLE (18, 83), .5, , , , .5
    IF w <> 1 THEN DRAW "p0,15"
    IF w = 1 THEN DRAW "p14,15"
CASE ENTER
    EXIT DO
CASE ELSE
    IF toot = YES THEN
        SOUND 2580, 2
        SOUND 2510, 3
        SOUND 2460, 4
    END IF
END SELECT
LOOP
IF w = 1 THEN ComputDesign$ = "A"
IF w = 2 THEN ComputDesign$ = "B"
IF w = 3 THEN ComputDesign$ = "C"
END FUNCTION

```

FUNCTION ConfirmOperKey\$ (toot, c\$)

'Aceita somente direcionamentos do prompt e <ENTER>.

'Se toot =1 (YES), soa o beep quando a tecla pressionada for inadequada.

```
SCREEN 12
```

```
LINE (258, 423)-(286, 453), 7, BF
```

```
LINE (290, 423)-(318, 453), 7, BF
```

```
LOCATE 28, 38: PRINT CHR$(17); CHR$(205)
```

```
LINE (322, 423)-(350, 453), 7, BF
```

```
LOCATE 28, 42: PRINT CHR$(205); CHR$(16)
```

```

LINE (354, 423)-(382, 453), 7, BF
LINE (420, 423)-(470, 480), 7, BF
LINE (390, 510)-(420, 450), 7, BF
    PUT (391, 453), Palavra, OR
LINE (467, 350)-(573, 400), 4, BF
LINE (67, 350)-(173, 400), 5, BF
LOCATE 24, 62: PRINT "  SIM  "
LOCATE 24, 12: PRINT "  NAO  "
LINE (0, 282)-(640, 310), 15, BF
    x% = 40 - LEN(c$) / 2
    LOCATE 19, x%: PRINT UCASE$(c$)
DO
    keycode = 0
    DO
        k$ = INKEY$
    LOOP UNTIL k$ <> ""
    IF LEN(k$) = 2 THEN
        keycode = ASC(RIGHT$(k$, 1))
    ELSE
        keycode = ASC(k$)
    END IF
    SELECT CASE keycode
        CASE RIGHT
            k = 50
            FOR x = 1 TO 79
                LOCATE 22, x: PRINT " "
                LOCATE 26, x: PRINT " "
            NEXT
            FOR x = 9 TO 22
                LOCATE 26, x + k: PRINT CHR$(196)
                LOCATE 22, x + k: PRINT CHR$(196)
            NEXT

```

```

    ConfirmOperKey$ = "S"
CASE LEFT
    k = 0
    FOR x = 1 TO 79
        LOCATE 22, x: PRINT " "
        LOCATE 26, x: PRINT " "
    NEXT
    FOR x = 9 TO 22
        LOCATE 26, x + k: PRINT CHR$(196)
        LOCATE 22, x + k: PRINT CHR$(196)
    NEXT
    ConfirmOperKey$ = "N"
CASE ENTER
    EXIT FUNCTION
CASE ELSE
    IF toot = YES THEN
        SOUND 1580, 2
        SOUND 1320, 4
        SOUND 1650, 2
    END IF
END SELECT
LOOP
END FUNCTION

```

SUB ContaRoletes

```

LOCATE 2, 2: PRINT "Teste de detecção de roletes (qualquer tecla
para sair)"
CONT = 0
DO
    t = TIMER
    DO
        olda = a

```

```

a = INP(pe1)
LOOP UNTIL olda - a = 2
PRINT TIMER - t
LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
END SUB

```

FUNCTION CursorAdvanced (toot, a%, c\$)

'Aceita somente a tecla UP, DOWN e ENTER.

'Se toot = 1 (YES), soa o beep quando a tecla pressionada for inadequada.

```
DO
```

```
    keycode = 0
```

'Aguarda uma tecla ser pressionada.

```
    DO
```

```
        k$ = INKEY$
```

```
    LOOP UNTIL k$ <> ""
```

'Faz o código da tecla ser igual ao código ASCII relativo a tecla.

```
    IF LEN(k$) = 2 THEN
```

```
        keycode = ASC(RIGHT$(k$, 1))
```

```
    ELSE
```

```
        keycode = ASC(k$)
```

```
    END IF
```

'Sinaliza quando a tecla for inapropriada.

'Constantes para os códigos devem ser definidas no programa.

```
    SELECT CASE keycode
```

```
        CASE UP
```

```
            a% = a% + 1
```

```
            IF c$ = "Diametro" AND a% > 2 THEN a% = 0
```

```
            IF (c$ = "plugT" OR c$ = "npul") AND a% > 3 THEN a% = 0
```

```
        CASE DOWN
```

```
            a% = a% - 1
```

```
            IF c$ = "Diametro" AND a% < 0 THEN a% = 2
```

```

    IF (c$ = "plugT" OR c$ = "npul") AND a% < 0 THEN a% = 3
CASE ENTER
    EXIT DO
CASE ELSE
    IF toot = YES THEN BEEP
END SELECT
IF c$ = "Diametro" THEN
    IF a% = 0 THEN
        q = .5
    ELSEIF a% = 1 THEN
        q = .8
    ELSEIF a% = 2 THEN
        q = 1
    END IF
ELSEIF c$ = "plugT" THEN
    IF a% = 0 THEN
        q = 1.28
    ELSEIF a% = 1 THEN
        q = 2.56
    ELSEIF a% = 2 THEN
        q = 5.12
    ELSEIF a% = 3 THEN
        q = 10.24
    END IF
ELSEIF c$ = "npul" THEN
    IF a% = 0 THEN
        q = 1
    ELSEIF a% = 1 THEN
        q = 2
    ELSEIF a% = 2 THEN
        q = 5
    ELSEIF a% = 3 THEN

```

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
 Universidade de São Paulo

```

        q = 10
    END IF
END IF

IF c$ = "Diametro" THEN
    LOCATE 11, 50
    PRINT q
ELSEIF c$ = "plugT" THEN
    LOCATE 7, 50
    q.fantasia = q * vaz.ini.microseg
    PRINT USING "###.###"; q.fantasia
    PRINT q
ELSEIF c$ = "npul" THEN
    LOCATE 13, 50
    PRINT q
END IF
LOOP
CursorAdvanced = q
END FUNCTION

```

FUNCTION CursorDriveSelect\$ (toot)

'Aceita somente direcionamentos UP, DOWN e <ENTER>.

'Se toot = 1 (YES), soa o beep quando a tecla pressionada for inadequada.

```
DIM a AS INTEGER, x AS INTEGER
```

```
CLS
```

```
B = 5
```

```
FOR x = 15 TO 27
```

```
    LOCATE B, x
```

```
    PRINT CHR$(219)
```

```
NEXT
```

```
LOCATE 5, 20: PRINT " A "
```

```

LOCATE 10, 20: PRINT " B "
LOCATE 15, 20: PRINT " C "
DO
  keycode = 0
  DO
    k$ = INKEY$
    LOOP UNTIL k$ <> ""
    IF LEN(k$) = 2 THEN
      keycode = ASC(RIGHT$(k$, 1))
    ELSE
      keycode = ASC(k$)
    END IF
    SELECT CASE keycode
      CASE UP
        B = B - 5
        IF B < 4 THEN B = 15
        FOR x = 15 TO 27
          FOR a = 5 TO 15 STEP 5
            LOCATE a, x
            PRINT " "
          NEXT a
        NEXT x
        FOR x = 15 TO 27
          LOCATE B, x
          PRINT CHR$(219)
        NEXT
        LOCATE 5, 20
        PRINT " A "
        LOCATE 10, 20
        PRINT " B "
        LOCATE 15, 20
        PRINT " C "

```

```

CASE DOWN
    B = B + 5
    IF B > 16 THEN B = 5
    FOR x = 15 TO 27
        FOR a = 5 TO 15 STEP 5
            LOCATE a, x
            PRINT " "
        NEXT a
    NEXT x
    FOR x = 15 TO 27
        LOCATE B, x
        PRINT CHR$(219)
    NEXT
    LOCATE 5, 20
    PRINT " A "
    LOCATE 10, 20
    PRINT " B "
    LOCATE 15, 20
    PRINT " C "
CASE ENTER
    EXIT DO
CASE ELSE
    IF toot = YES THEN
        SOUND 2580, 2
        SOUND 2510, 3
        SOUND 2460, 4
    END IF
END SELECT
LOOP
IF B = 5 THEN CursorDriveSelect$ = "A"
IF B = 10 THEN CursorDriveSelect$ = "B"
IF B = 15 THEN CursorDriveSelect$ = "C"

```


END FUNCTION

FUNCTION CursorOperParamKey (toot, a%, B, c\$)

*'Aceita somente direcionamentos do cursos, UP e DOWN, além de
<ENTER>.*

*'Se toot = 1 (YES), soa o beep quando a tecla pressionada for
inadequada.*

z = a%

DO

 keycode = 0

'Espera uma tecla ser pressionada.

DO

 k\$ = INKEY\$

LOOP UNTIL k\$ <> ""

'Faz o código da tecla ser igual ao código ASCII relativo a tecla.

IF LEN(k\$) = 2 THEN

 keycode = ASC(RIGHT\$(k\$, 1))

ELSE

 keycode = ASC(k\$)

END IF

'Sona o BEEP quando a tecla for inapropriada.

*'As constantes para o códigos devem ser definidos no programa
acionado.*

SELECT CASE keycode

 CASE UP

 a% = a% + 1

 CASE DOWN

 a% = a% - 1

 CASE ENTER

 EXIT DO

 CASE ELSE

```

    IF toot = YES THEN BEEP
END SELECT
IF c$ = "Bomba Peristaltica" THEN
    IF a% < 0 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "A "; c$; " Nao Pode Entrar em
Funcao."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "plugT" THEN
    IF a% <= 0 OR a% >= 16000 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "O "; c$; " Nao Pode Ser Preparado."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "espera" THEN
    IF a% <= 0 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "A string tem que passar pelo
percurso analitico."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "pto" THEN
    IF a% < 0 OR a% > 13 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "Número de tentativas nao
aconselhável."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "npul" THEN
    IF a% < 0 OR a% > 20 THEN

```

```

        LOCATE 23, 15: PRINT "Número de pulsos nao
aconselhável."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "le" THEN
    IF a% < 2 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "Número de leituras acarreta
imprecisao."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
ELSEIF c$ = "replicados" THEN
    IF a% <= 0 OR a% > 11 THEN
        LOCATE 23, 15: PRINT "Nao Deve Ser Realizado."
    ELSE
        LOCATE 23, 15: PRINT TAB(79); ""
    END IF
END IF
q = a% * B
IF c$ = "plugT" THEN
    LOCATE 7, 50: PRINT q
ELSEIF c$ = "Bomba Peristaltica" THEN
    zq% = q * 100
    q = zq% / 100
    LOCATE 5, 50: PRINT USING "##.##"; q
ELSEIF c$ = "espera" THEN
    LOCATE 9, 50: PRINT q
ELSEIF c$ = "pto" THEN
    LOCATE 11, 50: PRINT q
ELSEIF c$ = "npul" THEN
    LOCATE 13, 50: PRINT q

```

```

ELSEIF c$ = "le" THEN
    LOCATE 15, 50: PRINT q
ELSEIF c$ = "replicados" THEN
    LOCATE 17, 50: PRINT q
END IF
LOOP
CursorOperParamKey = q
END FUNCTION

```

```

SUB DoInj

```

```

SCREEN 12

```

```

DIM n AS INTEGER

```

```

DIM s AS INTEGER

```

```

DIM tc AS INTEGER

```

```

plugA = (100 - vol) * (plugT / 100) / npul

```

```

plugB = (plugT - npul * plugA) / npul

```

```

IF opcao7.flag = 1 THEN

```

```

    Relatorio

```

```

    LOCATE 22, 1

```

```

    PRINT plugT; " "; plugA; " "; plugB; " ";

```

```

ELSE

```

```

END IF

```

```

    IF save.flag = 1 THEN PRINT #1, vol; 'Transfere dados para o
arquivo.

```

```

    FOR conta.rep = 1 TO replicados

```

```

        IF opcao7.flag = 1 THEN

```

```

            PRINT "Rep: "; conta.rep; "/"; replicados

```

```

        END IF

```

```

        WaitRoleteUp 1      'espera que o rolete suba para começar a
                             'introdução do trem de plugs

```

```

        '-----

```

```

        ' injeta trem de npul plugs de reagente e amostra

```

' o tempo de cada plug , controlado por tt% e td%

'-----

```
FOR n = 1 TO npul
    Valvula v1 + v3      'Aciona válvulas V1 e V3.
    WaitTempo plugA      'Espera tt% unidades de tempo.
    Valvula v2 + v3      'Aciona válvulas V2 e V3.
    WaitTempo plugB      'Espera td% unidades de tempo.
NEXT n
Valvula 0                'Desativa todas as válvulas.
smax = 0
FOR tc = 1 TO espera
    signal.leit = Leitura(le)
    sig = signal.leit
    signal.leit = signal.leit - sig0.media      'Sinal digital
adquirido.
    IF signal.leit > smax THEN smax = signal.leit
    PlotaSinal (tc)
    IF tc = espera THEN sig0.media = sig
NEXT tc
trat = trat + smax
sm(conta.rep) = smax
IF save.flag = 1 THEN PRINT #1, sm(conta.rep);
NEXT conta.rep
rat = trat / replicados
IF save.flag = 1 THEN PRINT #1, ""
END SUB
```

FUNCTION GetIntegerPositive (toot)

'marca e salva a posicao atual do cursor.

xcursor = POS(0)

ycursor = CSRLIN

'inicia uma palavra vazia para coleccionar os caracteres de entrada.

num\$ = ""

DO

DO

k\$ = INKEY\$

LOOP UNTIL k\$ <> ""

'O bloco IF segue os seguintes preceitos:

' (1) Aceita qualquer digito.

' (2) De outro modo, soa o beep caso toot seja = 1.

IF ASC(k\$) = ENTER THEN

PRINT

EXIT DO

ELSEIF (ASC(k\$) > 47 AND ASC(k\$) < 58) THEN

num\$ = num\$ + k\$

ELSE

IF toot = YES THEN BEEP

END IF

'Retorna o cursor a posicao original.

'Printa o caracter que foi introduzido.

LOCATE ycursor, xcursor

PRINT num\$,

LOOP

'Converte a palavra em um número inteiro.

GetIntegerPositive = VAL(num\$)

END FUNCTION

SUB HighNumber (x, y, a, cor, delta)

a1 = cor: a2 = cor: a3 = cor: a4 = cor: a5 = cor: a6 = cor: a7 = cor: a8 =

cor

IF a = 1 THEN

a2 = 15: a6 = 15

ELSEIF a = 2 THEN

```

    a1 = 15: a2 = 15: a3 = 15: a8 = 15: a7 = 15
ELSEIF a = 3 THEN
    a1 = 15: a2 = 15: a3 = 15: a6 = 15: a7 = 15
ELSEIF a = 4 THEN
    a2 = 15: a4 = 15: a3 = 15: a6 = 15
ELSEIF a = 5 THEN
    a1 = 15: a4 = 15: a3 = 15: a6 = 15: a7 = 15
ELSEIF a = 6 THEN
    a4 = 15: a3 = 15: a6 = 15: a7 = 15: a8 = 15
ELSEIF a = 7 THEN
    a1 = 15: a2 = 15: a6 = 15
ELSEIF a = 8 THEN
    a1 = 15: a2 = 15: a3 = 15: a4 = 15: a6 = 15: a7 = 15: a8 = 15
ELSEIF a = 9 THEN
    a1 = 15: a2 = 15: a3 = 15: a4 = 15: a6 = 15
ELSEIF a = 0 THEN
    a1 = 15: a2 = 15: a4 = 15: a6 = 15: a7 = 15: a8 = 15
END IF
LINE (zero.x + x + delta, zero.y)-STEP(delta, 0), a1
LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta / 2, delta), a2
LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta, 0), a3
LINE STEP(0, 0)-STEP(delta / 2, -delta), a4
LINE (zero.x + x + delta, zero.y + delta)-STEP(delta, 0), a3
LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta / 2, delta), a6
LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta, 0), a7
LINE STEP(0, 0)-STEP(delta / 2, -delta), a8
END SUB

```

FUNCTION Injeta (c\$)

```

DIM proc(50) AS SINGLE
DIM aciona AS INTEGER
IF LCASE$(c$) = "amostra" THEN
    aciona = v2 + v3

```

```

ELSEIF LCASE$(c$) = "titulante" THEN
    aciona = v1 + v3
END IF
Valvula aciona
SLEEP 5
sig.proc.max = -10000
sig.proc.min = -10000
conta = 0
soma.proc = 0
DO
    sig.1 = Leitura(500) - sig0.media
    IF sig.1 > sig.proc.max THEN
        sig.proc.max = sig.1 + (sig.1 * .01)
        sig.proc.min = sig.1 - (sig.1 * .01)
        soma.proc = 0
    ELSEIF sig.1 < sig.proc.min THEN
        conta = 0
        soma.proc = 0
    ELSEIF sig.1 >= sig.proc.min AND sig.1 <= sig.proc.max THEN
        conta = conta + 1
        proc(conta) = sig.proc
        IF conta = 5 THEN
            soma.proc = soma.proc + proc(conta)
            Valvula 0
            EXIT DO
        END IF
    END IF
END IF
LOOP
DO
    volta = Leitura(500) - sig0.media
    volta.max = sig0.media + sig0.media * .01
    volta.min = sig0.media - sig0.media * .01

```



```

IF volta.min >= sig0.media AND volta.max <= sig0.media THEN
    EXIT DO
END IF
LOOP
IF LCASE$(c$) = "amostra" THEN
    sig0.amostra = soma.proc / 5
ELSEIF LCASE$(c$) = "titulante" THEN
    sig0.titulante = soma.proc / 5
END IF
Injeta = soma.proc / 5
END FUNCTION

```

SUB InputParam

```

CLS
LINE (258, 423)-(286, 453), 7, BF
    LOCATE 28, 34: PRINT CHR$(25)
LINE (290, 423)-(318, 453), 7, BF
LINE (322, 423)-(350, 453), 7, BF
LINE (354, 423)-(382, 453), 7, BF
    LOCATE 28, 46: PRINT CHR$(24)
'moldura
LINE (30, 40)-(490, 50), 12, BF
LINE (480, 230)-(490, 50), 12, BF
FOR x = 2 TO 59
    LOCATE 4, x
    PRINT CHR$(196)
    LOCATE 18, x
    PRINT CHR$(196)
NEXT
FOR x = 5 TO 17
    LOCATE x, 1
    PRINT CHR$(179)

```

```

LOCATE x, 47
PRINT CHR$(179)
LOCATE x, 60
PRINT CHR$(179)
NEXT
  LOCATE 4, 1: PRINT CHR$(218)
  LOCATE 18, 1: PRINT CHR$(192)
  LOCATE 4, 60: PRINT CHR$(191)
  LOCATE 18, 60: PRINT CHR$(217)
  LOCATE 4, 47: PRINT CHR$(194)
  LOCATE 18, 47: PRINT CHR$(193)

LOCATE 5, 5: PRINT "VAZAO"
LOCATE 5, 50: PRINT vaz.ini
LOCATE 7, 5: PRINT "VOLUME DA STRING"
LOCATE 7, 50: PRINT USING "###.##"; vol.stringT
LOCATE 9, 5: PRINT "TEMPO DE ESPERA PARA LEITURA DO
SINAL"
LOCATE 9, 50: PRINT espera
LOCATE 11, 5: PRINT "NUMERO DE PONTOS"
LOCATE 11, 50: PRINT pto
LOCATE 13, 5: PRINT "NUMERO DE PULSOS"
LOCATE 13, 50: PRINT npul
LOCATE 15, 5: PRINT "NUMERO DE LEITURAS"
LOCATE 15, 50: PRINT le
LOCATE 17, 5: PRINT "NUMERO DE REPLICADOS"
LOCATE 17, 50: PRINT replicados
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
  LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 5, 49: PRINT CHR$(178)
vaz.ini = CursorOperParamKey(YES, 277, .01, "Bomba Peristaltica")

```

```

vaz.ini.microseg = vaz.ini * 1000 / 60
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 7, 49: PRINT CHR$(178)
plugT = CursorAdvanced(YES, 2, "plugT")
plugT = plugT * 1000
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 9, 49: PRINT CHR$(178)
espera = CursorOperParamKey(YES, 10, 10, "espera")
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 11, 49: PRINT CHR$(178)
pto = CursorOperParamKey(YES, 11, 1, "pto")
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 13, 49: PRINT CHR$(178)
npul = CursorAdvanced(YES, 2, "npul")
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 15, 49: PRINT CHR$(178)
le = CursorOperParamKey(YES, 5, 100, "le")
FOR x = 5 TO 17 STEP 2
    LOCATE x, 49: PRINT " "
NEXT
LOCATE 17, 49: PRINT CHR$(178)
replicados = CursorOperParamKey(YES, 1, 1, "replicados")

```

'Valores por defeito.

IF vaz.ini = 0 THEN vaz.ini = 2.77

IF plugT = 0 THEN plugT = 5.12

IF espera = 0 THEN espera = 100

IF pto = 0 THEN pto = 11

IF npul = 0 THEN npul = 5

IF le = 0 THEN le = 500

IF replicados = 0 THEN replicados = 1

END SUB

FUNCTION Leitura (n AS INTEGER)

' sub rotina de leitura do sinal no sistema T&R

' adquire o sinal analógico após conversão.

' Faz n leituras e guarda a média em rat.

DIM z AS INTEGER

wat = 0

OUT port% + 10, 0

OUT port% + 9, GANHO

FOR z = 1 TO n

 OUT port% + 12, 1

 dat = INP(da1)

 sat = (INP(da2) AND &HF)

 cat = sat * 256 + dat

 wat = wat + cat

NEXT z

Leitura = wat / n

END FUNCTION

SUB Menu

SCREEN 12

CLS

LINE (0, 0)-(640, 480), 9, BF

'moldura

FOR x = 14 TO 54

LOCATE 9, x: PRINT CHR\$(205)

LOCATE 27, x: PRINT CHR\$(205)

NEXT

FOR x = 10 TO 26

LOCATE x, 13: PRINT CHR\$(186)

LOCATE x, 55: PRINT CHR\$(186)

NEXT

LOCATE 9, 13: PRINT CHR\$(201)

LOCATE 27, 13: PRINT CHR\$(200)

LOCATE 9, 55: PRINT CHR\$(187)

LOCATE 27, 55: PRINT CHR\$(188)

dd = MID\$(DATE\$, 4, 2) + "." + LEFT\$(DATE\$, 2) + "." +

RIGHT\$(DATE\$, 2)

LOCATE 7, 15: PRINT " "; dd; " "

LOCATE 7, 43: PRINT " "; TIME\$; " "

COLOR 7

FOR c = 15 TO 24

LOCATE 6, c

PRINT CHR\$(196)

NEXT

FOR c = 43 TO 52

LOCATE 6, c

PRINT CHR\$(196)

NEXT

LOCATE 6, 18

PRINT "DATA"

LOCATE 6, 46

PRINT "HORA"

COLOR 15

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

```
LOCATE 11, 15
PRINT " Referencia "
LOCATE 11, 50
PRINT " 1 "
LOCATE 13, 15
PRINT " Testa as Válvulas "
LOCATE 13, 50
PRINT " 2 "
LOCATE 15, 15
PRINT " Contagem de Segundos "
LOCATE 15, 50
PRINT " 3 "
LOCATE 17, 15
PRINT " Testa Roletes "
LOCATE 17, 50
PRINT " 4 "
LOCATE 19, 15
PRINT " Referencias Reagentes "
LOCATE 19, 50
PRINT " 5 "
LOCATE 21, 15
PRINT " Inicializa a Titulação "
LOCATE 21, 50
PRINT " 6 "
LOCATE 23, 15
PRINT " Titulação "
LOCATE 23, 50
PRINT " 7 "
LOCATE 25, 15
PRINT " Encerra a Execução "
LOCATE 25, 50
PRINT " F "
```

```

COLOR 15
PUT (165, 15), Bina, OR
PAINT (300, 300), 1, 15
END SUB

```

SUB Numerao (zero.x, zero.y, numero, cor, delta)
--

```

SCREEN 12

a1 = cor: a2 = cor: a3 = cor: a4 = cor
a5 = cor: a6 = cor: a7 = cor: a8 = cor
FOR x = 0 TO 3 * (delta + 10) STEP delta + 10
    LINE (zero.x + x + delta, zero.y)-STEP(delta, 0), a1
    LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta / 2, delta), a2
    LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta, 0), a3
    LINE STEP(0, 0)-STEP(delta / 2, -delta), a4
    LINE (zero.x + x + delta, zero.y + delta)-STEP(delta, 0), a3
    LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta / 2, delta), a6
    LINE STEP(0, 0)-STEP(-delta, 0), a7
    LINE STEP(0, 0)-STEP(delta / 2, -delta), a8
NEXT

l = numero
a = l MOD 10
x = 150 + zero.x
HighNumber x, zero.y, a, cor, delta
l = numero \ 10
a = l MOD 10
x = 100 + zero.x
HighNumber x, zero.y, a, cor, delta
l = numero \ 100
a = l MOD 10
x = 50 + zero.x
HighNumber x, zero.y, a, cor, delta
l = numero \ 1000

```

```

a = 1 MOD 10
x = 0 + zero.x
HighNumber x, zero.y, a, cor, delta
END SUB

```

SUB OpenDataFile

```

' Cria nome de arquivo baseado na data e hora em que foi inicializada
a
' operacao. O nome tem a seguinte estrutura: MMDDhhmm.dat
' os dois primeiros caracteres correspondem ao mês, os dois seguintes
' ao dia, os dois seguintes `a hora e os restantes dois aos minutos.
' A extensão é (por defeito) ".DAT"
d$ = DATE$
t$ = TIME$
dd = LEFT$(d$, 2)
dd = dd + MID$(d$, 4, 2)
tt$ = LEFT$(t$, 2)
tt$ = tt$ + MID$(t$, 4, 2)
filename = dd + tt$ + ".dat"
perg$ = "Deseja Salvar o Arquivo no Driver <A>, <B> ou <C>"
PRINT UCASE$(perg$)
r$ = ComputDesign$(YES)
SCREEN 12
CLS
IF r$ = "C" THEN
    path = "C:\ "
ELSEIF r$ = "A" THEN
    PRINT UCASE$("Insira o disquete no drive A e tecle <ENTER>
para continuar")
    LINE (0, 280)-(640, 310), 15, BF
    LINE (310, 423)-(360, 480), 7, BF
    LINE (280, 510)-(310, 450), 7, BF

```

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo


```

    PUT (281, 453), Palavra, OR
DO: LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
    path = "A:\"
ELSEIF r$ = "B" THEN
    PRINT UCASE$("Insira o disquete no drive B e tecle <ENTER>
para continuar")
    LINE (0, 280)-(640, 310), 15, BF
    LINE (310, 423)-(360, 480), 7, BF
    LINE (280, 510)-(310, 450), 7, BF
    PUT (281, 453), Palavra, OR
DO: LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
    path = "B:\"
ELSE
END IF
CLOSE #1
OPEN path + filename FOR OUTPUT AS #1
CLS

```

```

g$ = "Os dados desta análise serão armazenados em "
x = 40 - LEN(g$) / 2
LOCATE 10, x
PRINT UCASE$(g$)

```

```

x = 40 - LEN(path) / 2
LOCATE 12, x
PRINT path

```

```

g$ = "Sendo o arquivo nomeado de "
x = 40 - LEN(g$) / 2
LOCATE 15, x
PRINT UCASE$(g$)

```

```

x = 40 - LEN(filename) / 2
LOCATE 17, x
PRINT filename
LINE (0, 280)-(640, 310), 15, BF
LINE (310, 423)-(360, 480), 7, BF
LINE (280, 510)-(310, 450), 7, BF
PUT (281, 453), Palavra, OR
DO
LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
END SUB

```

SUB PlotaSD

```

IF sig0.sd = 0 THEN
    sig0.sd = sig0.media * .01
END IF
sig0.sup = sig0.media + sig0.sd
sig0.inf = sig0.media - sig0.sd
psup = 470 - 200 * sig0.sup / 5000
pinf = 470 - 200 * sig0.inf / 5000
LINE (15, pinf)-STEP(-10, 25), , , &HFF
LINE (615, pinf)-STEP(-10, 25), , , &HFF
LINE (15, pinf)-(615, pinf), , , &HFF
LINE (5, pinf + 25)-(605, pinf + 25), , , &HFF
LINE (15, psup)-STEP(-10, 25), , , &H1111
LINE (615, psup)-STEP(-10, 25), , , &H1111
LINE (15, psup)-(615, psup), , , &H1111
LINE (5, psup + 25)-(605, psup + 25), , , &H1111
END SUB

```

SUB PlotaSinal (ponto%)

'imprime o ponto (leitura do espectrofotometro) no monitor no modo gráfico

```
py = 280 + signal.leit * fat.eixo.y      'pixel correspondente
IF py > 285 THEN py = 285
IF py < 5 THEN py = 5
IF tela = 2 THEN
    px = px - GRAFXf
END IF
IF conta.ponto = 1 AND conta.rep = 1 AND ponto% = 1 THEN
    px = GRAFXi
    PSET (px, py)
ELSE
    px = old.px + fat.eixo.x
    LINE (old.px, old.py)-(px, py)
END IF
old.py = py
old.px = px
END SUB
```

SUB PressKey (template\$, press\$)

' Após entrar nesta rotina, só será liberada se for pressionada alguma das teclas

' definidas no (template\$).

' (press\$) - variavel que retorna ao modulo de chamada indicando

' a tecla que foi premida

DO

GetAnyKey press\$

IF INSTR(template\$, press\$) = 0 THEN BEEP ELSE EXIT DO

LOOP WHILE 1

END SUB

SUB PrintParam

CLS

' valores por defeito

IF vaz.ini = 0 THEN vaz.ini = 2.77

IF plugT = 0 THEN plugT = 5.12

IF espera = 0 THEN espera = 100

IF pto = 0 THEN pto = 11

IF npul = 0 THEN npul = 5

IF le = 0 THEN le = 500

IF replicados = 0 THEN replicados = 1

'moldura

FOR x = 2 TO 59

LOCATE 4, x

PRINT CHR\$(196)

LOCATE 18, x

PRINT CHR\$(196)

NEXT

FOR x = 5 TO 17

LOCATE x, 1

PRINT CHR\$(179)

LOCATE x, 47

PRINT CHR\$(179)

LOCATE x, 60

PRINT CHR\$(179)

NEXT

LOCATE 4, 1: PRINT CHR\$(218)

LOCATE 18, 1: PRINT CHR\$(192)

LOCATE 4, 60: PRINT CHR\$(191)

LOCATE 18, 60: PRINT CHR\$(217)

LOCATE 4, 47: PRINT CHR\$(194)

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

```

LOCATE 18, 47: PRINT CHR$(193)
LOCATE 5, 5: PRINT "VAZAO"
LOCATE 5, 50: PRINT vaz.ini
LOCATE 7, 5: PRINT "VOLUME DA STRING"
IF conf.flag = 1 THEN
    vol.stringT = plugT * vaz.ini / 60
ELSE
    vol.stringT = plugT * vaz.ini * 1000 / 60
END IF
LOCATE 7, 50: PRINT USING "###.##"; vol.stringT
LOCATE 9, 5: PRINT "TEMPO DE ESPERA PARA LEITURA DO
SINAL"
LOCATE 9, 50: PRINT espera
LOCATE 11, 5: PRINT "NUMERO DE PONTOS"
LOCATE 11, 50: PRINT pto
LOCATE 13, 5: PRINT "NUMERO DE PULSOS"
LOCATE 13, 50: PRINT npul
LOCATE 15, 5: PRINT "NUMERO DE LEITURAS"
LOCATE 15, 50: PRINT le
LOCATE 17, 5: PRINT "NUMERO DE REPLICADOS"
LOCATE 17, 50: PRINT replicados
END SUB

```

SUB Referencia (ang, h AS INTEGER, c)

```

CIRCLE (100, 100), 80, 15, -.0001, ang - PI

```

```

IF h = 1 THEN PAINT (21, 99), 15
IF h = 2 THEN PAINT (51, 70), 15
IF h = 3 THEN PAINT (51, 40), 15
IF h = 4 THEN PAINT (71, 40), 15
IF h = 5 THEN PAINT (99, 21), 15

```

```

IF h = 6 THEN PAINT (101, 21), 15
IF h = 7 THEN PAINT (121, 40), 15
IF h = 8 THEN PAINT (139, 50), 15
IF h = 9 THEN PAINT (139, 80), 15
IF h = 10 THEN PAINT (121, 99), 15
LINE (0, 270)-(630, 470), , B
fx = 60
fy = 200 / 5000
cy = 470 - c * fy
hx = h * fx - 10
x$ = "P" + STR$(h) + ",15"
CIRCLE (hx, cy), 25, , , .5
DRAW x$
LINE (hx - 26, cy)-(hx + 26, 470), , B
LINE (hx - 26, cy)-(hx + 26, cy), h
END SUB

```

SUB Relatorio

```

FOR x = 1 TO 79
    LOCATE 19, x
    PRINT CHR$(205)
NEXT
LOCATE 20, 42
    PRINT " R E L A T O R I O "
LOCATE 22, 37
    PRINT LEFT$(DATE$, 2) + "/" + MID$(DATE$, 4, 2) + "/" +
RIGHT$(DATE$, 2)
LOCATE 22, 54
    PRINT filename
LOCATE 23, 37
    PRINT "VOLUME DA STRING ..... = "; ; plugT; ; " æl"
LOCATE 24, 37

```

BIBLIOTECA
 INSTITUTO DE QUÍMICA
 Universidade de São Paulo

```

PRINT "NUMERO DE PULSOS ..... = "; ; npul
LOCATE 25, 37
PRINT "TEMPO DE ESPERA ..... = "; ; espera; ; " s"
LOCATE 26, 37
PRINT "NUMERO DE PONTOS ..... = "; ; pto + 1
END SUB

```

SUB SOSPCL

```

PRINT "          MAPA DE ENDEREÇAMENTO"
PRINT " 'LOCACAO          READ          WRITE'"
PRINT " 'BASE+0          COUNTER 0          COUNTER 0'"
PRINT " 'BASE+1          COUNTER 1          COUNTER 1'"
PRINT " 'BASE+2          COUNTER 2          COUNTER 2'"
PRINT " 'BASE+3          N/A          COUNTER
CONTROL'"
PRINT " 'BASE+4          A/D LOW BYTE          D/A LOW
BYTE'"
PRINT " 'BASE+5          A/D HIGH BYTE          D/A HIGH
BYTE'"
PRINT " 'BASE+6          D/I LOW BYTE          N/A'"
PRINT " 'BASE+7          D/I HIGH BYTE          N/A'"
PRINT " 'BASE+8          N/A          CLEAR INTERRUPT
STATUS'"
PRINT " 'BASE+9          N/A          GAIN CONTROL'"
PRINT " 'BASE+10          N/A          MULTIPLEXER SCAN
CONTROL'"
PRINT " 'BASE+11          N/A          MODE AND
INTERRUPT CONTROL'"
PRINT " 'BASE+12          N/A          SOFTWARE A/D
TRIGGER'"
PRINT " 'BASE+13          N/A          D/O LOW BYTE'"
PRINT " 'BASE+14          N/A          D/O HIGH BYTE'"

```

PRINT " 'BASE+15 N/A N/A"

END SUB

SUB TestaValvulas

'Rotina para testar as válvulas

g\$ = "Pressione teclas correspondentes as valvulas (1-8)"

LOCATE 2, 40 - (LEN(g\$) / 2)

PRINT g\$

g\$ = "(F para sair)"

LOCATE 3, 40 - (LEN(g\$) / 2)

PRINT g\$

FOR x = 1 TO 80

LOCATE 5, x

PRINT CHR\$(205)

NEXT x

LOCATE 7, 2: PRINT " Valv Estado"

FOR x = 2 TO 15

LOCATE 8, x

PRINT CHR\$(196)

NEXT

DO

PressKey "012345678F", escvalv

IF escvalv = "F" THEN EXIT DO

Transf escvalv

LOOP WHILE 1

Valvula 0

'Desativa as válvulas

END SUB

SUB Transf (x AS STRING) STATIC

' Rotina que cria um numero binario que reflete o estado de até 8 valvulas.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

' De inicio, vs() encontra-se zerado e o estado de cada elemento deste vector

' é modificado de (0 a 1 ou de 1 a 0) cada vez que a rotina é chamada para

' esse elemento.

' x é o número da válvula cujo estado vai ser alterado (de ligado a des-

' ligado, ou de desligado a ligado).

DIM vs(8) AS INTEGER 'estado das valvulas

DIM xv AS INTEGER 'tecla premida (numerico)

DIM vbin AS INTEGER 'numero binario total, das valvulas

DIM a AS INTEGER 'ciclo FOR - Next

xv = VAL(x)

vs(xv) = 1 - vs(xv)

vbin = 0

FOR a = 1 TO 8

vbin = vbin + vv(a) * vs(a)

LOCATE 9 + a, 4

COLOR 15

PRINT a;

COLOR 14

r = 46 + 174 * vs(a)

IF r = 46 THEN COLOR 15

PRINT " "; SPACE\$(vs(a) * 2); CHR\$(r); " "

NEXT a

Valvula vbin

END SUB

SUB ValvStatus (v AS INTEGER)

'Imprime no canto inferior do monitor o estado de 8 válvulas

' ON e OFF

' Usa rotina de transformacao de decimal em binario

```

DIM a AS INTEGER
DIM e AS INTEGER
m$ = ""
FOR a = 7 TO 0 STEP -1
    e = 2 ^ a
    IF v / e >= 1 THEN
        m$ = m$ + CHR$(219)
        v = v - e
    ELSE
        m$ = m$ + "-"
    END IF
NEXT a
LOCATE 29, 40: PRINT m$;
END SUB

```

```

SUB Valvula (valv AS INTEGER)

```

```

    OUT pa, valv

```

```

    OUT pb, 0

```

```

END SUB

```

```

SUB WaitRoletaUp (n AS INTEGER)

```

' Esta rotina detecta a passagem do rolete da posição baixa para

' alta. Se quando é chamada o rolete está baixo só sai quando

' sobe. Se ele está alto, só depois de descer e tornar a subir é que

' sai da sub rotina.

'O argumento n deve ser maior ou igual a 1.

' Só sai da rotina após contar (n) subidas do rolete.

```

    DIM x AS INTEGER

```

```

    FOR x = 1 TO n

```

```

        DO

```

```

            olda = a

```

```

            a = INP(pe1)

```

```

    LOOP UNTIL olda - a = 2
NEXT x
END SUB

```

SUB WaitSegundos (s AS INTEGER)

```

DIM k AS INTEGER
SCREEN 8
COLOR 15, 1
DIM j AS SINGLE
LINE (0, 0)-(640, 200), 12, BF
LINE (20, 0)-(620, 7), 1, BF
g$ = "definindo a base de tempo"
LOCATE 1, (40 - LEN(g$) / 2)
PRINT UCASE$(g$)
LINE (1, 80)-(639, 120), 8, BF
PAINT (10, 91), 6, 8
CIRCLE (300, 100), 80, 15
PAINT (300, 100), 7, 15
LINE (440, 143)-(490, 200), 7, BF
LINE (410, 200)-(440, 170), 7, BF
PUT (411, 173), Palavra, OR
DO
    LINE (300, 100)-(300, 130), 7, , &HFFFF
    LINE (300, 100)-(230, 100), 0, , &HFFFF
    SLEEP 1
    LINE (300, 100)-(230, 100), 7, , &HFFFF
    LINE (300, 100)-(300, 70), 0, , &HFFFF
    SLEEP 1
    LINE (300, 100)-(300, 70), 7, , &HFFFF
    LINE (300, 100)-(370, 100), 0, , &HFFFF
    SLEEP 1
    LINE (300, 100)-(370, 100), 7, , &HFFFF

```

```

LINE (300, 100)-(300, 130), 0, , &HFFFF
SLEEP 1
LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
t = TIMER
k = 0
DO
    k = k + 1
LOOP WHILE TIMER - t <= s
COLOR 15, 1
g$ = " BASE PARA" + STR$(s) + " SEGUNDOS =" + STR$(k) + " "
LOCATE 20, 40 - LEN(g$) / 2
PRINT g$
DO: LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
base.tempo = k / 100
END SUB

```

SUB WaitTempo (ut AS INTEGER)

```

DIM ta AS INTEGER
DIM x AS INTEGER
FOR ta = 1 TO ut
    FOR x = 1 TO BASET
        NEXT x
    NEXT ta
END SUB

```