



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**APLICADA – PGQA**

**TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS EM FLUXO BASEADAS EM**  
**MISTURAS RECÍPROCAS**

TIAGO DANTAS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Mauro Korn

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Ciências  
Exatas e da Terra da UNEB  
para a obtenção do título de  
Mestre em Química Aplicada –  
Química Analítica.

Salvador, Bahia  
13 de Junho de 2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA – Biblioteca Central da UNEB  
Bibliotecária : Jacira Almeida Mendes – CRB : 5/592

Oliveira, Tiago Dantas de  
Titulações condutométricas em fluxo baseadas em misturas recíprocas / Tiago  
Dantas de Oliveira . – Salvador, 2008.  
86f .

Orientador : Mauro Korn.  
Dissertação ( Mestrado) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de  
Ciências Exatas e da Terra. Campus I. 2008.

Contém referências.

1. Química analítica. 2. Titulações condutométricas. 3. Binômio de Newton. 4.  
Análise em fluxo. I. Korn, Mauro. II. Universidade do Estado da Bahia, Departamento  
de Ciências Exatas e da Terra.

CDD: 543..08711



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA

**PGQA** Pós-Graduação  
em Química  
Aplicada

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**TIAGO DANTAS DE OLIVEIRA**

**“TITULAÇÕES CONDUTOMÉTRICAS EM FLUXO BASEADAS EM  
MISTURAS SUCESSIVAS”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,  
Universidade do Estado da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Mauro Korn – Orientador

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (IQ-USP)

Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (IQ-USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 13 de Junho de 2008

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e a possibilidade de poder desfrutar de todas as belezas que ela pode nos trazer.

Aos meus pais, Ataíde e Rosina, pela bela criação a qual me foi dada e por todo empenho na minha formação tanto pessoal, acadêmica e profissional e também pela paciência comigo em momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, Taiane e Tarcísio, por todo apoio, paciência durante todos estes vinte e tantos anos de convivência. Agradeço também pelo apoio técnico na criação das figuras.

Ao meu orientador, Mauro Korn, pela ótima orientação, pelo incentivo a vencer as dificuldades e pelas horas desenvolvendo equações que foram muito enriquecedoras.

A todos os amigos do laboratório, em especial ao Edu Lord, Jô (Baêa), Vick, Drica, Rodolfo, Wdson, Karla e Manuel por todos os momentos legais que o laboratório (SonoFia) nos proporciona.

Ao amigo de graduação Zé Tiago pela parceria de sempre.

Aos professores de graduação e pós-graduação da UNEB, bem como aos funcionários desta Universidade, os quais sempre incentivaram os alunos a iniciarem o desenvolvimento de pesquisa e sempre deram subsídios teóricos para que estes desempenhassem bem este papel.

À amiga Ana Célia pelas análises realizadas no CEPED e à amiga Márcia pelas amostras cedidas para que fossem realizadas as análises e titulações.

Aos amigos Leonardo, Emerson, Tiago, Lucas, Marcelo, Marina, Clésio, Danilo, Carlisson, Maria, Carol e a todos que sempre me apoiaram durante o curso.

À minha namorada Talita pela paciência, carinho e por me entender na maioria das vezes.

À CAPES pelo apoio financeiro durante a execução deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma estratégia de titulação condutométrica em fluxo, baseada no procedimento de misturas recíprocas entre as soluções de titulante e amostra. Este processo de misturas foi baseado na lógica das aproximações sucessivas regidas por uma série binomial baseada no Binômio de Newton. As equações matemáticas foram deduzidas a partir de modelamento matemático fenomenológico e os balanços de carga e massa das espécies reativas e não-reativas foram as bases para a construção do modelo. Foram realizadas titulações de neutralização, bem como titulações de precipitação. Estas titulações foram realizadas previamente em batelada e em dois sistemas de fluxo com diferentes dispositivos de comutação (válvulas solenóide e válvula rotária) e de propulsão (bombas peristálticas e microbombas). Nestes sistemas foi avaliada a influência da razão entre o volume transferido e volume inicial das soluções e da diferença entre as concentrações de titulante e analito sobre a qualidade dos resultados obtidos.

Para as titulações de neutralização foram obtidos resultados concordantes com o processo convencional de titulação com erro relativo  $< 3\%$  e desvio padrão relativo  $< 2\%$  ( $N = 3$ ). Para as titulações de precipitação também foi obtida boa exatidão (erro relativo  $< 3\%$ ) e a precisão foi considerada adequada frente à dificuldade encontrada para realizar titulações de precipitação em sistemas em fluxo. Foram realizadas titulações para a determinação de sulfato em amostras de água naturais e efluentes e, apesar dos baixos teores de sulfato nas amostras de água ( $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) os resultados obtidos apresentaram boa precisão e exatidão quando comparados com os obtidos por cromatografia iônica. Foi aplicado o teste  $t$ -pareado e não foi encontrada diferença significativa entre os métodos para as amostras

analisadas com 95 % de confiança (N = 4). O sistema foi também aplicado a titulações de ácidos fracos com base forte para a determinação do teor de ácido acético em amostras de vinagre. Porém, não foram obtidos resultados satisfatórios. Estratégias alternativas para viabilizar estas determinações foram discutidas.

*Palavras-chave:* Titulações condutométricas em fluxo; Aproximações sucessivas; Binômio de Newton; Misturas recíprocas.

## ABSTRACT

In the present work a novel strategy for flow conductometric titration was proposed based on reciprocal mixtures between sample and titrant solutions. This titration logic was based on the Newton's binomial successive approximation. The equations were deduced from phenomenological mathematical model and charge and mass balances for chemical species were used throughout. In order to demonstrate the feasibility of the proposed titration strategy neutralization and precipitation titrations were carried out. These titrations were performed in batch and in flow modes by exploring to different flow manifolds and the effect related to the transfer and original volumes ratio (R) and titrant and analyte concentrations were evaluated.

The results obtained for strong acid neutralization titration were in agreement with those obtained by conventional titration mode with bias < 3 % and relative standard deviation < 2 % (N = 3). Good accuracy (< 3 %) was also obtained for precipitation titration in spite of the drawbacks to manipulate precipitates in flow mode. In this way sulfate concentration was determined in natural and wastewater samples and despite the low sulfate concentration in natural water samples ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) the obtained results were in agreement with those obtained by ionic chromatography. The proposed titration flow system was also employed to determine acetic acid concentration in vinegar samples. However, the obtained results for acetic acid concentrations were significantly different. Alternative strategies to permit weak acid titration were also discussed.

*Keywords:* Conductometric flow titration; Successive approximation; Newton binomial; Reciprocal mixtures

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO</b>	1.	INTRODUÇÃO	13
<b>CAPÍTULO</b>	2.	EXPERIMENTAL	24
	2.1.	Reagentes e Soluções	24
	2.2.	Equipamentos	26
	2.3.	Procedimentos	31
<b>CAPÍTULO</b>	3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
	3.1.	Desenvolvimento de Modelo Matemático e Algoritmo para Cálculo da Concentração nas Titulações	38
	3.2.	Avaliação Preliminar do Procedimento em Batelada	55
	3.3.	Avaliação dos Sistemas em Fluxo Propostos	61
	3.3.1.	Determinação da razão entre o volume transferido e o volume inicial das soluções	61

	3.3.2. Titulações em fluxo pelo método	das	64
		Misturas recíprocas	
<b>CAPÍTULO</b>	4.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b>	Esquema de construção e montagem da célula condutométrica.	28
<b>Figura 2.2.</b>	Sistema de fluxo aplicado a titulações de precipitação com detecção condutométrica (SF1).	29
<b>Figura 2.3.</b>	Sistema de fluxo aplicado a titulações ácido-base com detecção condutométrica (SF2).	30
<b>Figura 2.4.</b>	Esquema do processo de titulação por misturas recíprocas.	33
<b>Figura 2.5.</b>	Esquema do sistema de titulação em fluxo utilizando microbombas e válvulas solenóide.	34
<b>Figura 2.6.</b>	Programa de acionamento de bombas e válvula.	35
<b>Figura 3.1.</b>	Variação da concentração ( $C$ ) da espécie $i$ , nos dois recipientes (A ou B), para $N$ passos ( $2N$ transferências) de mistura.	40
<b>Figura 3.2.</b>	Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto. NaOH (titulante) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ( $V_t/V = 0,01$ ). (a) Variação do pH no recipiente da amostra. (b) Variação da condutância no recipiente do titulante. (c) Variação da condutância no recipiente da amostra.	49

- Figura 3.3.** Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto NaOH (titulante)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $V_t/V = 0,01$ ). (a) Variação do pH no recipiente da amostra. (b) Variação da condutância no recipiente do titulante. (c) Variação da condutância no recipiente da amostra. 50
- Figura 3.4.** Variação do erro e desvio padrão relativo em função da razão R. (a) Erro relativo (%). (b) Desvio padrão relativo ( $N = 3$ ). 59
- Figura 3.5.** Decaimento do sinal analítico em função do número de passos para diferentes valores de R. (a)  $R = 0,1$ . (b)  $R = 0,06$ . (c)  $R = 0,03$ . (d)  $R = 0,01$ . 59
- Figura 3.6.** Variação do logaritmo natural da diferença de condutância entre a solução salina e água desionizada em função do passo  $N$ . 63
- Figura 3.7.** Perfis cromatográficos referente às determinações de sulfato (tempo, em minutos; condutância, em  $\mu\text{S}$ ). (a) água natural. (b) efluente industrial. 71
- Figura 3.8.** Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto NaOH (titulante)  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$  e HAc a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $R = (V_t/V) = 0,15$ . (a) Variação da fração ionizada do ácido acético (amostra). (b) Variação da condutância no recipiente do titulante (NaOH) (c) Variação da condutância do recipiente contendo amostra. 74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b>	Apresentação do numerador em função da posição dos termos binomiais (termos de ordem par e ímpar)	44
<b>Tabela 3.2.</b>	Seqüência de operações do algoritmo aplicado às respostas obtidas em duas simulações de titulações ácido-base. LN – linha correspondente ao N-ésima passo do procedimento. $(L_N, C_N)$ representa elementos fixos da matriz F referentes a N-ésima linha e C-ésima coluna.	51
<b>Tabela 3.3.</b>	Algoritmo aplicado as matrizes F e K obtidas experimentalmente.	56
<b>Tabela 3.4.</b>	Comparação entre os resultados obtidos para as titulações entre o método proposto em batelada e a titulação convencional.	58
<b>Tabela 3.5.</b>	Avaliação do sistema em fluxo SF1 para diferentes concentrações de sulfato com concentração de bário e razão R constantes.	64
<b>Tabela 3.6.</b>	Avaliação do procedimento em amostras com diferentes níveis de salinidade.	69
<b>Tabela 3.7.</b>	Comparação dos resultados obtidos para as titulações de amostras de sulfato com cromatografia iônica.	72
<b>Tabela 3.8.</b>	Comparação dos resultados obtidos para as titulações de amostras de vinagre em triplicatas para o método proposto e o método clássico.	75

# 1. INTRODUÇÃO

Métodos volumétricos têm sido utilizados para análises químicas há mais de 250 anos. Um dos primeiros relatos desta aplicação é datado de 1756 quando Francis Home, professor da Universidade de Edimburgo, descreveu dois procedimentos volumétricos baseados em reações de neutralização (titulação ácido-base) e de precipitação (HOME, 1756 *apud* SZBADVÁRY, 1966). No primeiro método, Home propôs a determinação da alcalinidade em cinzas de plantas, a partir da reação com ácido nítrico e o ponto final da titulação foi detectado pelo término da efervescência. O instrumento volumétrico usado no primeiro procedimento descrito por Francis Home foi uma colher de chá (JOHANSSON, 1988; STEPHEN, 1980; TERRA; ROSSI, 2005).

Com a evolução da Química e pelo rápido desenvolvimento da indústria da época, a qual necessitava de métodos simples e rápidos para o controle de qualidade de insumos e produtos, os procedimentos e bases científicas das análises volumétricas foram desenvolvidos. Estes foram ancorados em trabalhos como o de Lavoisier, o qual, em 1789, publicou o "*Traité Élémentaire de Chimie*", onde descrevia conceitos sobre a conservação e composição da matéria e que deram origem às relações estequiométricas (LAVOISIER, 1789 *apud* SZBADVÁRY, 1966).

Ainda na segunda metade do século XVIII houve um grande avanço na volumetria com as publicações de William Lewis (LEWIS, 1767 *apud* SZBADVÁRY, 1966), sobre o uso de indicadores visuais para detecção do ponto final de titulações, e de Louis Bernard Guynton (DE MORVEAU, 1782a, 1782b, 1784 *apud* SZBADVÁRY, 1966), o qual citava pela primeira vez o emprego de uma bureta para

a medida do volume de titulante consumido. Neste contexto, o procedimento básico para a execução de uma titulação foi estabelecido neste período (SZBADVÁRY, 1966; TERRA; ROSSI, 2005).

A partir do século XIX, com o aprimoramento dos materiais e procedimentos volumétricos, foram incorporados novos métodos. Entre estes devem ser destacados os trabalhos de Descroizilles, que aprimorou o sistema de adição do titulante e descreveu a primeira titulação redox. Muitos autores consideraram Descroizilles como o pai da volumetria (BECK II, 1994; BISHOP, 1972; JOHANSSON, 1988; STEPHEN, 1972, 1980; SZBADVÁRY, 1966). Posteriormente, Gay-Lussac aprimorou a bureta de Descroizilles e desenvolveu uma série de novos aparatos para titulações, proporcionando uma base sólida para o desenvolvimento e disseminação da volumetria, tornando-a um ramo específico da ciência (GAY-LUSSAC, 1828, 1829, 1832 *apud* SZBADVÁRY, 1966). Finalmente, outro importante avanço para o desenvolvimento da volumetria foi dado por Karl Friedrich Mohr que, com a publicação de seu mais famoso livro "*Lehrbuch der Chemisch-analytischen Titrimethode*", quase que exclusivamente sobre métodos volumétricos (MOHR, 1855 *apud* SZBADVÁRY, 1966), sistematizou os fundamentos práticos e teóricos da volumetria, tornando-a uma parte da Química Analítica. O trabalho de sistematização realizado por Mohr marcou o ponto final de um longo período de consolidação da volumetria.

Na segunda metade do século XIX, novos métodos foram aplicados a uma ampla gama de amostras de forma bastante empírica (TERRA; ROSSI, 2005). Paralelamente, eram também desenvolvidos estudos sobre o uso de indicadores externos (naturais e artificiais), como a fenolftaleína e o alaranjado de metila (LUCK, 1877 *apud* TERRA; ROSSI, 2005; LUNGE, 1878 *apud* SZBADVÁRY, 1966). Em

1894, foi publicado o livro “*Die Wissenschaftliche Grundlagen der Analytischen Chemie*” (OSTWALD, 1894 *apud* TERRA; ROSSI, 2005) onde seu autor, Wilhelm Ostwald, explicava qualitativamente as condições para que uma substância fosse utilizada como indicador do ponto final de titulações.

Apesar da ampla variedade de indicadores naturais e sintéticos até então conhecidos, ainda existia uma grande dificuldade para a escolha do indicador adequado para cada titulação, de forma a minimizar os erros analíticos (TERRA; ROSSI, 2005). Com grande esforço, Salm (1913, *apud* TERRA; ROSSI, 2005) publicou seu trabalho sobre constantes de dissociação de ácidos e bases, onde afirmava que o valor da constante de dissociação correspondia ao valor da concentração hidrogeniônica, quando o indicador estava 50 % dissociado. Este trabalho tornou lógica a seleção de indicadores para a detecção do ponto final de titulações. Apesar da importância do trabalho executado por Salm, dez anos antes, em 1903, Küster e Grütters, já propunham o emprego de técnica instrumental em uma titulação, para a detecção condutométrica do ponto final (KÜSTER; GRÜTERS, 1903). Neste trabalho pôde ser observado que o ponto final de titulações de ácidos fortes com bases fortes era determinado por um mínimo de condutividade localizado na interseção de dois segmentos de reta. Este trabalho foi a primeira tentativa de instrumentação de procedimentos volumétricos (TERRA; ROSSI, 2005). Outros trabalhos foram realizados para automatizar os procedimentos de titulação e, Hildebrand (1913) utilizou o eletrodo de hidrogênio em titulações, introduzindo, assim, as bases para as titulações potenciométricas.

Com a adaptação e utilização de instrumentos de medidas de corrente ou de diferença de potencial nos sistemas de detecção, foi aberto o caminho para a possibilidade de automação de uma análise volumétrica, pela integração entre a

ação (adição, ou não, do titulante) e reação (interpretação dos sinais adquiridos), visando uma tomada de decisão. A primeira tentativa de mecanização de análises volumétricas foi realizada por Ziegel (1914), onde se empregou um dispositivo eletromagnético para controle da adição do titulante.

Ainda na primeira metade do século XX foram propostas várias alternativas para automatização de titulações com detecção potenciométrica do ponto final. Lingane (1948) desenvolveu uma bureta de pistão acoplada a um motor síncrono através de um parafuso que girava à velocidade constante. Assim, permitia a diminuição do volume das alíquotas de titulante adicionadas à solução da amostra e, conseqüentemente, a redução do erro na determinação do ponto final. Vale destacar que este sistema é semelhante aos utilizados atualmente nos laboratórios em modelos de tituladores automáticos.

Entretanto, o foco dos estudos de Lingane (1948) estava na mecanização isolada das operações unitárias e não no procedimento completo. Assim, a rotina da titulação ainda era a mesma que no processo clássico. O surgimento das técnicas de análise química em fluxo deu início a uma nova fase no processo da mecanização e automação das titulações. O potencial de desenvolvimento de novos e diferentes sistemas despertou a criatividade de muitos pesquisadores da época, de forma que muitos dos procedimentos de titulação descritos não eram mais baseados no conceito clássico de titulação, onde uma alíquota de amostra era titulada mediante adições discretas da solução do titulante. Os trabalhos de Blaedel e Laessig (1964,1965) devem ser considerados como as primeiras tentativas de executar uma titulação em um sistema de fluxo, podendo também ser considerado como um dos precursores da análise em fluxo. Neste sistema a vazão da solução da amostra era mantida constante e a vazão do titulante era variada. As duas linhas de

fluxo se encontravam num reator e, desta forma, eram obtidas diferentes proporções molares do titulante e amostra, na mistura encaminhada para o detector fotométrico. A concentração do analito era calculada a partir da relação entre a vazão de titulante e amostra no ponto final.

Ao avançar sobre os conceitos explorados por Blaedel e Laessig, Nagy et. al (1975, 1978) desenvolveram um sistema de titulação em fluxo no qual tanto a vazão do titulante quanto a vazão da amostra eram variados. Rampas crescentes e decrescentes da vazão de amostra e titulante eram obtidas usando o conceito de programação triangular, de forma que a vazão final fosse mantida constante.

O crescimento acelerado dos sistemas de análise em fluxo culminou no desenvolvimento da análise por injeção em fluxo – FIA (VALCÁRCEL; LUQUE DE CASTRO, 1987). Partindo da proposta de Fleet e Ho (1974) que sugeriram a execução de titulações pela geração de gradientes de concentração, Ruzicka, Hansen e Mosbaek (1977) desenvolveram um processo de titulação em sistema FIA que consistia basicamente na injeção de uma alíquota da amostra num fluxo contínuo da solução do titulante. Dessa forma, ocorria a dispersão parcial da zona da amostra no titulante e, a reação química se procedia com a diminuição da quantidade do analito na zona da amostra. Uma vez que nessas condições experimentais era observada relação linear entre a largura dos picos e o logaritmo da concentração do analito, era possível a determinação da concentração da espécie de interesse, a partir da construção de uma curva de calibração. Esse trabalho causou polêmica na comunidade científica, pois diferentemente da volumetria convencional, considerada como um método direto de análise, o processo proposto necessitava de soluções de referência, o que o caracterizava como um método indireto de análise.

Apesar da grande polêmica gerada por este trabalho, o conceito da geração de gradiente de concentração foi ainda empregado na elaboração de um sistema de diluição automático em sistema FIA (CHRISTIAN; RUZICKA; CLARK, 1989) e em muitos outros processos (RAMSING; RUZICKA; HANSEN, 1981; STEWART; ROSENFELD, 1982), abrindo um amplo campo de pesquisas na área de análises por injeção em fluxo.

No final do século passado, vários tituladores em fluxo foram desenvolvidos baseados em conceitos anteriormente apresentados e aplicados. Martínez-Calatayud e Campius (1987) apresentaram um método para titulação em fluxo de ácidos e bases pouco dissociadas, empregando curvas de titulação linearizadas, baseada nos conceitos desenvolvidos por Blaedel e Laessig (1964, 1965).

Na década de 1990, uma nova estratégia para sistemas titrimétricos em linha única de fluxo foi proposta e aplicada por Korn et. al (1995) e Martelli et. al (1999). Diferentemente dos tituladores até então propostos, este novo conceito era baseado na amostragem binária (MARTELLI *et al.*, 1995; KRONKA *et al.*, 1996), obtida pela inserção alternada e consecutiva de pequenas alíquotas da amostra e titulante, pela multicomutação de válvulas solenóide. Para este procedimento de titulação em fluxo, não era necessária calibração preliminar para a determinação da concentração do analito. Neste processo, as frações volumétricas da amostra e titulante eram alteradas, mantendo constante o volume total. Esta estratégia de titulação pôde ser automatizada, seguindo um algoritmo de procura binária, onde, a partir do sinal analítico obtido no passo anterior, tomava-se a decisão quanto ao passo subsequente (aumento ou diminuição da fração volumétrica do titulante), até a convergência para o ponto final da titulação. Com o emprego desse sistema foi

possível automatizar titulações em sistemas de análise em fluxo sem intervenção humana.

Ainda ao aplicar o conceito de gradientes de concentração para desenvolvimento de sistemas de titulação descritos por Ruzicka (RUZCIKA; HANSEN; MOSBAEK, 1977), Araújo et al. (1997) e Gaião et. al (1999) desenvolveram outra lógica para titulações em fluxo, usando sistema multicomutado, o qual possibilitava a construção de curvas de titulação completas a partir de uma única injeção da amostra. Almeida et. al (2000a, 2000b) propuseram um processo de titulação em fluxo onde eram adicionados alternadamente a uma câmara de mistura, a qual continha inicialmente apenas a amostra, volumes de amostra e titulante. Neste caso, a cada passo, o volume de titulante era aumentado, enquanto que o volume de amostra era diminuído. A solução obtida em cada passo era endereçada para o detector e a concentração do analito era obtida através de um algoritmo baseado em equações teóricas do modelo de dispersão. Já, Silva e Pasquini (1997) desenvolveram um sistema volumétrico em fluxo monossegmentado para determinação de oxigênio e gás carbônico. Uma grande vantagem deste sistema foi a de eliminar os efeitos de dispersão que ocorrem paralelamente aos fenômenos de mistura nos sistemas em fluxo.

Ao associar a fácil homogeneização e a certeza de atingir as condições de equilíbrio de reação, características de sistemas em batelada, com a mecanização do gerenciamento de soluções, inerente aos sistemas em fluxo, Honorato et. al (1999, 2001) desenvolveram um sistema híbrido de titulação (*“flow-batch”*), onde a determinação do ponto final da titulação era realizada automaticamente, empregando um algoritmo baseado na seqüência de Fibonacci.

Passada a produtiva década de 1990 e ao adentrar nos anos 2000, muitos outros novos tituladores em fluxo foram apresentados à comunidade científica para as mais variadas aplicações. Honorato et. al (2000) propuseram um sistema de titulação “*flow-batch*” com detecção espectrofotométrica para a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Aquino, Rohwedder e Pasquini (2001) também propuseram procedimento para titulação em fluxo monossegmentado com detecção do ponto final regida por algoritmo de aproximações sucessivas. Neste sistema de titulação, em uma mesma alíquota da amostra eram realizadas todas as adições do titulante até a localização do ponto final da titulação. Neste trabalho, e pela primeira vez, todos os critérios estabelecidos pela IUPAC que definem uma titulação eram atendidos (SANDELL; WEST, 1969 *apud* TERRA; ROSSI, 2005).

Nos últimos oito anos, foram propostos uma série de sistemas para titulação em fluxo, baseados em estratégias anteriormente utilizadas, como a multicomutação, fluxo monossegmentado e *flow-batch*, utilizando sistemas de detecção potenciométricos, fotométricos, condutométricos, entre outros (AQUINO *et al.*, 2004; ALMEIDA *et al.*, 2001; LENGHOR *et al.*, 2002; MEDEIROS *et al.*, 2004; PAIM *et al.*, 2002; VIEIRA *et al.*, 2003) . Neste contexto vale ressaltar os grandes esforços de pesquisadores de instituições brasileiras, bem como de parcerias bi e plurilaterais, para o desenvolvimento de sistemas e procedimentos de titulação em fluxo.

Dasgupta, Tanaka e Jo (2001) e Tanaka et. al (2004) propuseram um sistema de titulação assumido pelos autores como verdadeiramente em fluxo ao empregar lógica de retroalimentação para variação da vazão do titulante. Neste sistema, a vazão de amostra era constante, enquanto que a vazão do titulante variava de

acordo com o sinal analítico obtido, o qual era proporcional à concentração da amostra, seguindo um algoritmo de compensação de erros.

Muitos destes sistemas automáticos de titulação anteriormente descritos fizeram uso de ferramentas quimiométricas (matemática, estatística e lógica) para obter maior grau de automação. É possível observar esta tendência em tituladores que empregam modelagens dos fenômenos de dispersão e de mistura em sistemas de fluxo (ALMEIDA *et al.*, 2000a, 2000b); outros que fazem uso de algoritmos de busca do ponto final baseados em séries como a de Fibonacci (HONORATO *et al.*, 1999, 2001) ou transformadas de Fourier (BEZEGH *et al.*, 1984); ainda há aqueles baseados em lógica como árvore binária (KORN *et al.*, 1995); ou, ainda a proposta baseada em método de convergência, empregando a técnica de aproximação sucessiva de Newton Raphson (MIOSHI; DO LAGO, 1996).

Em muitos destas iniciativas pôde ser observada a busca por um sistema verdadeiramente automático, o qual fizesse uso de microprocessador para interpretar os sinais gerados pelo sistema de detecção e gerenciar a inserção das soluções (amostra e titulante) nos sistemas de fluxo, visando o fornecimento da informação química desejada. Obviamente que na retaguarda da automação dos processos titrimétricos em fluxo, sempre existiu uma lógica muito claramente definida (algoritmo), a qual permitia comparações dos sinais gerados pelo sistema de detecção para uma nova tomada de decisão e alteração de variáveis do sistema (vazão, volume ou tempo). Para estes sistemas é possível imaginar que a figura do analista, operador muitas vezes especializado, torna-se cada vez menos necessária, bem como maiores taxa de produção são encontradas na execução e obtenção das informações sobre as amostras. Essas características estão em conformidade com uma tendência contemporânea fundamentada na tecnologia, na velocidade e

qualidade da veiculação de informações. Em outro contexto de contemporaneidade, os sistemas automáticos de análise em fluxo respondem a quesitos que o tornam ecologicamente amigáveis, podendo citar o baixo consumo de amostras e reagentes e a minimização da geração de resíduos (ROCHA; NÓBREGA; FATIBELLO FILHO, 2001).

Contudo, a busca por alternativas modernas para a obtenção de informações químicas relevantes, pode não estar necessariamente amparada em novos dispositivos para o gerenciamento de soluções, microprocessadores de última geração, ou, ainda por sensores ultra-sensíveis e seletivos. Isto pode ser exemplificado pela condutometria, que apesar de ter sido a primeira técnica instrumental aplicada para determinação do ponto final de titulações (KÜSTER; GRÜTERS, 1903; SZBADVÁRY, 1966), tem sido pouco explorada em sistemas de fluxo. No entanto, detectores condutométricos são amplamente utilizados justamente devido a sua universalidade (HARRIS, 1995), possibilitando a hifenação com técnicas caracterizadas pela alta seletividade como a cromatografia iônica (RABIN *et al.*, 1993) e eletroforese capilar (FRACASSI; DO LAGO, 1998). Porém, a aplicação da condutometria paralela ao uso de técnicas quimiométricas aumenta o seu leque de aplicações e a dependência linear da condutividade com o teor de eletrólitos em solução (OHLWEILER, 1957) pode ser explorada facilmente com ferramentas quimiométricas. Iñón, Andrade e Tudino (2003) desenvolveram um modelo matemático fenomenológico para descrever a distribuição de massa na zona de amostra de sistemas de análise por injeção em fluxo baseados na medida de condutividade. Recentemente, Coelho e Gutz (2006) demonstraram a potencialidade da condutometria acoplada à quimiometria, ao desenvolverem um sistema de titulação para ácidos e bases, em níveis de traços, utilizando regressão não linear,

obtendo, com o auxílio de medidas de atividade hidrogênio iônica, curvas de titulação condutométricas com pequenos desvios em comparação com os dados experimentais.

Por fim, o presente trabalho explorou uma das grandes vantagens da condutometria que é a sua dependência linear com a concentração das espécies iônicas em solução (OHLWEILER, 1957; SKOOG; WEST, 1971) para o desenvolvimento de um sistema de titulação condutométrica em fluxo, empregando paralelamente quimiometria e modelagem fenomenológica, em um processo de misturas sucessivas entre alíquotas de amostra e titulante. A partir do modelo desenvolvido e com uso de álgebra linear básica, foi demonstrada a possibilidade de prever a concentração de espécies de interesse sem a necessidade de atingir o ponto final da titulação.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico de pureza e água recentemente destilada e desionizada (condutividade específica  $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Para o preparo das soluções de hidróxido de sódio e cloreto de bário a água era anteriormente fervida por 30 min, visando à eliminação do  $\text{CO}_2$  dissolvido.

Solução estoque de NaOH 50 % (m/v) foi preparada a partir da dissolução de 50 g de NaOH (Quimex, Brasil). A solução era então transferida para balão volumétrico de 100 mL e avolumada com água. Finalmente, a solução era estocada em frasco de polietileno e, após permanecer em repouso por 24 h, a mesma estava adequada para uso. Soluções de trabalho de NaOH na faixa de concentração entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foram diariamente preparadas por diluições sucessivas da solução estoque de NaOH livre de carbonato. As soluções de trabalho de NaOH foram, sempre que necessário, padronizadas com ftalato ácido de potássio (Merck, Alemanha), empregando solução alcoólica de fenolftaleína como indicador do ponto final de titulação. O ftalato ácido de potássio era previamente seco em estufa por 2 h a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  e estocado em dessecador. A solução indicadora foi preparada dissolvendo-se 50 mg de fenolftaleína (Merck, Alemanha) em 50 mL de solução hidroalcoólica 70 % (v/v).

Para o preparo de solução estoque  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato foi utilizado sulfato de sódio (Merck, Alemanha), previamente seco em estufa por 2 h a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  e estocado em dessecador (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972). Posteriormente, 710 mg

deste sal foram dissolvidos em água desionizada e a solução resultante era avolumada para 100 mL em balão volumétrico. 50 mL das soluções de trabalho de sulfato, na faixa de concentração entre  $5 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução estoque de sulfato de sódio com água.

Soluções de Ba<sup>2+</sup> ( $1 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de cloreto de bário biidratado (Cinética Química, Brasil), previamente seco em estufa por 2 h a 110 °C e estocado em dessecador. Massas adequadas do sal eram pesadas em béquer e dissolvidas em água. Após a dissolução, as soluções eram avolumadas em balão volumétrico para 250 mL. As concentrações efetivas em Ba<sup>2+</sup> das soluções foram obtidas por titulação condutométrica convencional, empregando soluções de concentração conhecida de sulfato de sódio.

Soluções de KCl foram preparadas a partir de cloreto de potássio (Merck, Alemanha), previamente seco a 110 °C por 2 h e armazenado em dessecador. Solução estoque a 5 % (m/v) foi preparada a partir de ca. 12,5 g do sal dissolvidos em 250 mL de água. Soluções de KCl na faixa de concentração entre 0,1 e 1 % (m/v) foram preparadas em balão volumétrico de 100 mL, a partir de diluições adequadas da solução de KCl 5 % (m/v) com água.

Solução estoque de HCl a ca. 1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada a partir de 21 mL de ácido clorídrico (Merck, Alemanha) e avolumado em balão volumétrico de 250 mL. Solução de trabalho de HCl a ca. 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição de 1 mL da solução estoque para um volume final de 100 mL. As concentrações exatas das soluções de trabalho de HCl eram obtidas por meio de titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio e solução alcoólica de fenolftaleína, como indicador.

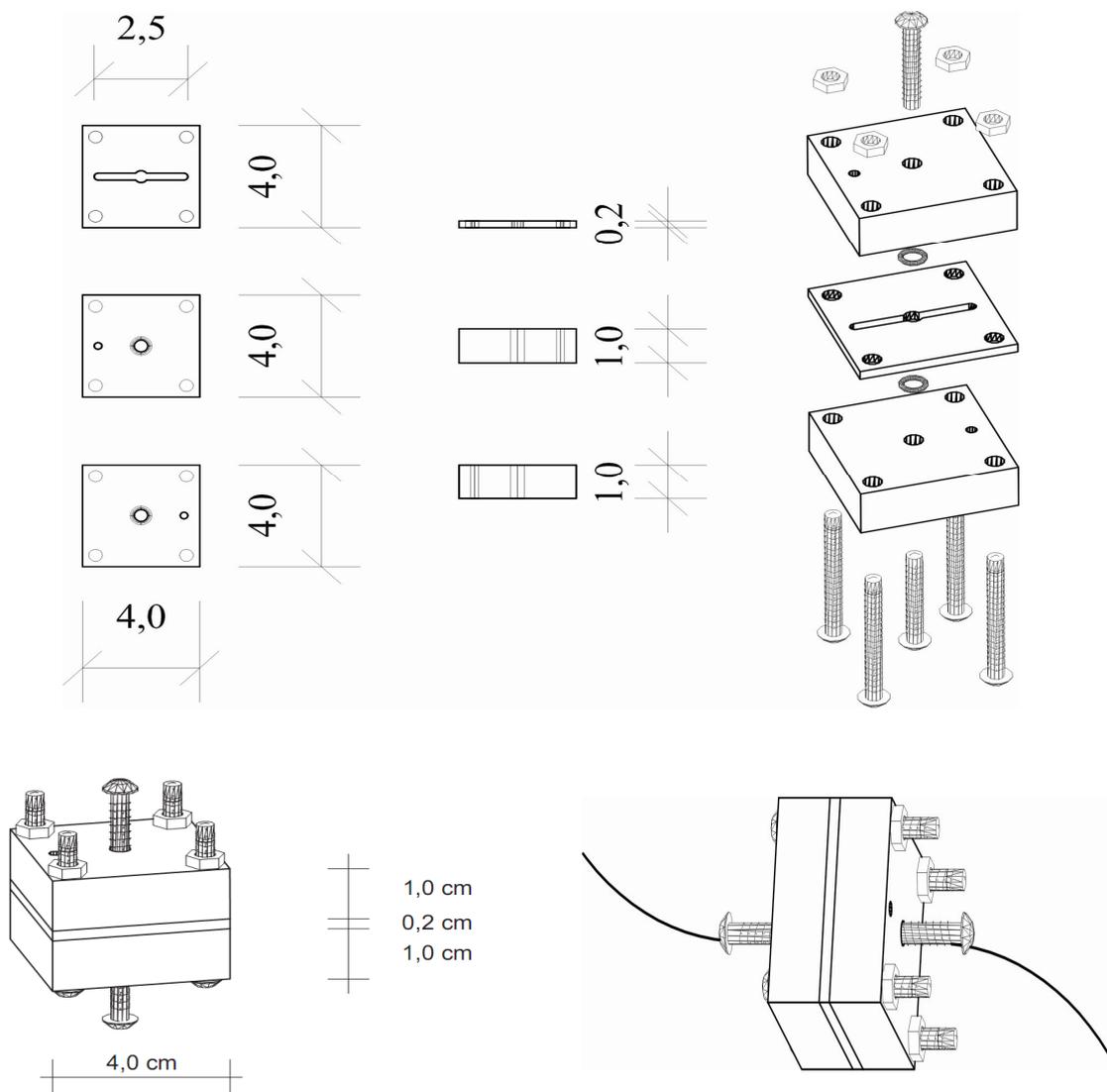
Para o método cromatográfico, a solução eluente foi preparada com carbonato de sódio (Merck, Alemanha) com pureza de 99,9 % e carbonato ácido de sódio (Merck, Alemanha) com 99,5% de pureza. Já para o preparo das soluções de trabalho de sulfato, foi utilizada solução padrão de sulfato  $1,000 \pm 0,006 \text{ mg g}^{-1}$  (NIST, EUA, lote F-707228, rastreadas pelo SRM 3181). O procedimento utilizado foi baseado no método SMEWW 4110-B, Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995; PFAFF; BROCKHOFF; O'DELL, 1994; SMALL; STEVENS; BAUMAN, 1975). A fase móvel utilizada era composta por solução aquosa  $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{NaHCO}_3$ . Solução estoque  $100 \text{ mg g}^{-1}$  em sulfato foi preparada pela diluição com água da solução padrão  $1,000 \pm 0,006 \text{ mg g}^{-1}$  para 100 mL em balão volumétrico. Soluções de referência de sulfato com concentração de 5 a  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , preparadas a partir da diluição da solução estoque  $100 \text{ mg g}^{-1}$  em sulfato, foram utilizadas para a construção de curva analítica em  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 2.2. Equipamentos

As medidas de condutividade foram obtidas com condutímetro Digimed CD-20 (S. Paulo, Brasil), equipado com cela condutométrica Digimed DMC-001M (São Paulo, Brasil), para comparação das medidas de condutividade específica. A cela DMC-001M era composta de um par de eletrodos de platina, recobertos com negro de platina, cuja constante da cela era *ca.*  $10 \text{ m}^{-1}$ .

Cela condutométrica para sistema de análise em fluxo foi construída empregando dois blocos de Perspex, sendo que uma das faces maiores de um dos

blocos era revestida por elastômero (espaçador) com 2-mm de espessura. Ao elastômero foi desenhado em baixo relevo um canal com 1-mm de largura para o fluxo das soluções. No centro de cada bloco e perpendicular ao canal de passagem dos fluidos foram feitas perfurações, por onde foram inseridos e fixados parafusos de aço ( $D_i = 4\text{-mm}$ ), do tipo empregado em cirurgias ortopédicas, os quais foram utilizados como eletrodos e mantidos entre si a cerca de 2-mm de distância, como apresentado na Figura 2.1. Finalmente, os dois blocos foram conectados, de modo que o elastômero permanecesse entre os dois blocos, os quais foram fixados com quatro parafusos inseridos em perfurações feitas em zonas por onde não haveria passagem das soluções ou contato com os eletrodos. Deve ainda ser ressaltado que a conexão elétrica entre o condutivímetro e a célula condutométrica foi feita por garras, (tipo “jacaré”). O volume interno da cela condutométrica foi de ca. 100  $\mu\text{L}$ , mas pequenas alterações no volume interno da cela condutométrica foram observadas, após a abertura da mesma para manutenção.

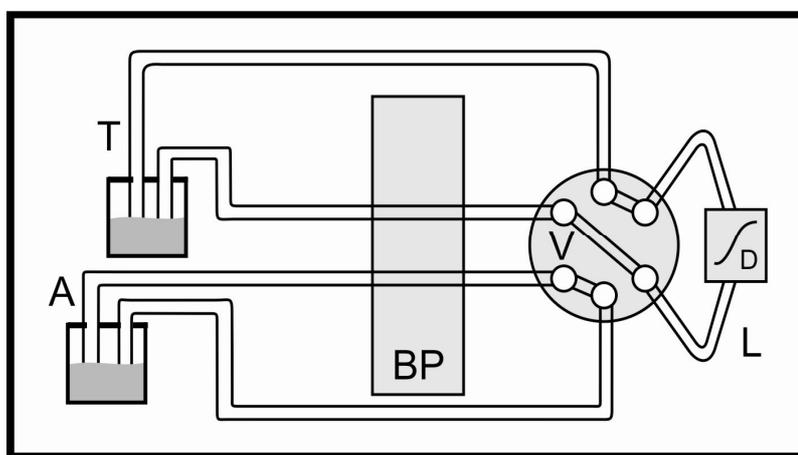


**Figura 2.1.** Esquema de construção e montagem da célula condutométrica. As dimensões dos blocos de acrílico e do elastômero estão em centímetros.

A avaliação preliminar da lógica proposta para titulação foi realizada em batelada. Para estes ensaios foram utilizados béqueres de vidro para conter as soluções de amostra e titulante; pipeta volumétrica, para transferir as soluções de amostra e titulante para os respectivos béqueres; e, micropipeta para a transferência das alíquotas das soluções de amostra e titulante para os béqueres que originalmente continham as soluções do titulante e da amostra, respectivamente. Os diagramas dos sistemas de fluxo avaliados para titulação condutométrica estão

ilustrados nas Figuras 2.2 e 2.3. Para a condução das soluções em ambos os sistemas foram empregados tubos de PTFE (politetrafluoretileno) com 0,8 mm de diâmetro interno.

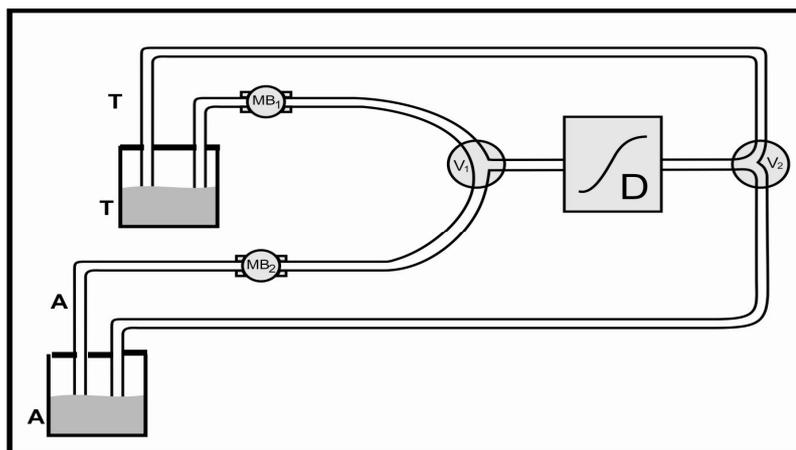
O sistema em fluxo apresentado na Figura 2.2 foi composto por bomba peristáltica de 4 vias Gilson Minipuls 3 (Villiers-Le-Bell, França) equipada com tubos de Tygon® para a propulsão dos fluidos, válvula rotativa Rheodyne modelo 5020 (Cotati, California, EUA) para comutação e inserção de alíquotas da solução de titulante ou amostra nas linhas que continham originalmente as soluções de amostra ou titulante. As soluções originais de amostra e titulante estavam contidas em recipientes separados, os quais eram ininterruptamente agitados empregando agitador MS1 (Works do Brasil, R. Janeiro, Brasil) equipado com dispositivo para controle da velocidade de rotação.



**Figura 2.2.** Sistema de fluxo aplicado a titulações de precipitação com detecção condutométrica (SF1). (T) Linha com solução do titulante. (A) Linha com solução da amostra. (BP) Bomba peristáltica. (V) Válvula rotativa. (L) Alça de amostragem. (D) Cela de detecção condutométrica.

Por sua vez, o diagrama do sistema em fluxo apresentado na Figura 2.3 era composto por duas microbombas, modelo 120 SP (Bio-Chem Valve, Boonton, N. Jersey, EUA), com volume interno de 50  $\mu$ L, para a propulsão dos fluidos. As

soluções do titulante e amostra eram alternativamente inseridas no sistema por duas válvulas solenóide de três vias 161T031 da NResearch (West Caldwell, N. Jersey, EUA). Para este sistema, o acionamento das válvulas e microbombas eram feitos por interface de potência construída no próprio laboratório e controlada por microcomputador Pentium II. Um software foi desenvolvido em linguagem QuickBASIC 4.5 para o controle dos dispositivos eletromecânicos (válvulas e microbombas). Finalmente, o tratamento dos dados foi realizado com auxílio de planilha eletrônica (Excel) do pacote Office 2003 (Microsoft) em microcomputador Pentium II.



**Figura 2.3.** Sistema de fluxo aplicado a titulações ácido-base com detecção condutométrica (SF2). (T) Linha com solução do titulante. (A) Linha com solução da amostra. (MB<sub>1</sub> e MB<sub>2</sub>) Microbombas. (V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>) Válvulas solenóides. (D) Cella de detecção condutométrica.

Cromatógrafo a líquido Dionex (Sunnyvale, California, EUA), modelo LC 20 equipado com amostrador automático AS40 da Dionex (Sunnyvale, California, EUA), detector eletroquímico ED 40, coluna IONPAC<sup>®</sup> modelo AS 14 (4 x 250 mm) e pré-coluna IONPAC<sup>®</sup> AG 14 (4 x 50 mm) foi utilizado para a determinação dos teores de sulfato em amostras de água do rio Subaé e de efluentes industrial do Pólo Petroquímico de Camaçari.

## 2.3. Procedimentos

Inicialmente a avaliação do processo de misturas recíprocas foi aplicado para um sistema de titulação ácido-base (HCl + NaOH) com detecção condutométrica, realizado manualmente com o auxílio de pipeta volumétrica, célula condutométrica para medidas em batelada, micropipeta e béquer.

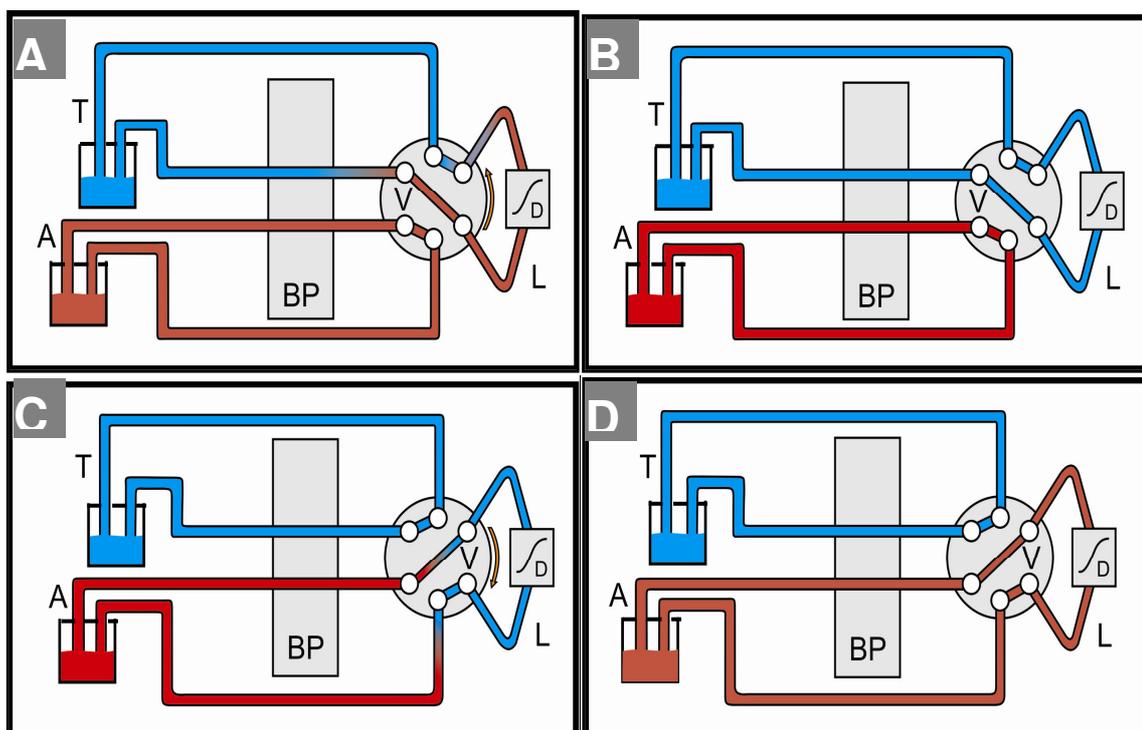
Com uma mesma pipeta volumétrica eram tomadas alíquotas de iguais volumes ( $V$ ) das soluções de titulante e amostra que eram adicionados a dois béqueres distintos mantidos sob agitação constante para garantia da homogeneidade das soluções. Sempre antes das duas tomadas de alíquota, a pipeta volumétrica era lavada com bastante água e ambientada com a solução a ser amostrada. Os sinais analíticos referente às soluções originais de titulante e amostra eram obtidos. Posteriormente, com o auxílio de micropipeta, uma alíquota de volume predefinido ( $V_t$ ) da solução do titulante era transferida para o béquer contendo a solução da amostra que neste momento era monitorada pelo detector condutométrico. O sinal analítico referente a esta solução era obtido após garantia da homogeneidade desta solução (condutividade constante). Em seguida uma mesma alíquota ( $V_t$ ) desta nova solução do béquer que continha a amostra era tomada e prontamente transferida para o béquer do titulante, o qual neste momento estava sendo monitorado pelo detector condutométrico. Novamente, o sinal analítico era obtido após garantir a homogeneidade da solução.

Este procedimento era repetido  $N$  vezes e, posteriormente, foram construídas curvas de titulação. Foi também avaliada a exatidão na obtenção da concentração do analito (HCl, neste caso). Após esta primeira etapa de verificação e adaptação do procedimento, o próximo passo foi sua aplicação em sistemas de titulação em fluxo.

Os sistemas foram construídos com duas linhas de fluxo fechadas (alças), realimentadas em reciclo total e contendo inicialmente, em cada uma das linhas, a solução do titulante e da amostra. A mistura e/ou reação entre as espécies químicas contidas nas soluções de amostra e titulante era obtida pela integração às linhas de fluxo das soluções de amostra e titulante de um sistema de injeção/comutação (válvulas solenóide ou válvula rotativa) que possuía uma alça de amostragem. O detector condutométrico era posicionado, estrategicamente, na alça de amostragem, para garantir a monitoração do sinal analítico. Desta forma era possível acompanhar integral e alternadamente as informações provenientes das linhas de titulante e amostra com o mesmo detector, dependendo apenas da posição em que se encontrava a alça de amostragem (linha de titulante ou amostra). O volume total da alça de amostragem era a soma dos volumes internos do detector e tubos da alça de amostragem.

Uma vez construídos os sistemas de fluxo e estabelecida a lógica operacional, a próxima etapa realizada foi a avaliação da resposta do detector condutométrico (cela de fluxo condutométrica) em estado estacionário (*steady-state*). Para esta avaliação foi construída uma curva para correlacionar os sinais analíticos gerados pelo detector com a concentração das soluções de NaOH ( $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>). Assim, como a condutância apresenta relação linear com a concentração de íons OH<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> (SKOOG; WEST, 1971), o comportamento do sensor pôde ser avaliado pela linearidade da resposta gerada pelo detector com a concentração da solução de NaOH que fluía através da célula condutométrica. Este procedimento foi repetido todas as vezes que eram realizadas manutenções da célula condutométrica.

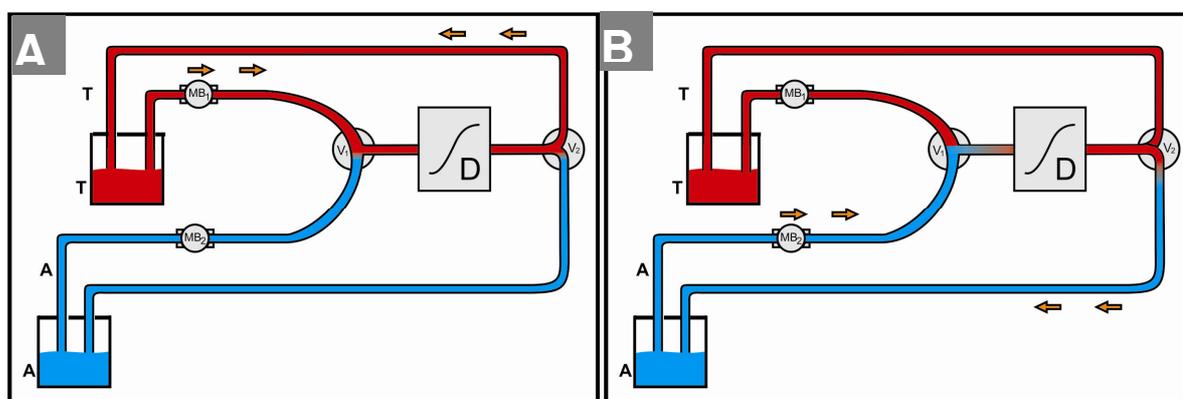
No processo de titulação proposto, o volume inicial das soluções de titulante e amostra eram iguais. O volume transferido ( $V_t$ ) entre as soluções era igual ao volume total da alça de amostragem (incluindo o volume interno da cela condutométrica). Para o sistema apresentado na Figura 2.2, o procedimento aplicado titulação condutométrica é ilustrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Esquema do processo de titulação por misturas recíprocas. (a) Alça de amostragem preenchida com solução do titulante e medida do sinal analítico (*steady-state*). (b) Comutação da válvula rotativa. Alça de amostragem preenchida com solução do titulante agora foi integrado à linha contendo a solução da amostra. (c) Alça de amostragem preenchida com solução da amostra obtenção do sinal analítico (*steady-state*). (d) Nova comutação da válvula rotativa. Alça de amostragem, preenchido com solução da amostra, retorna à posição inicial.

Inicialmente, a alça de amostragem estava integrada à linha do titulante e, conseqüentemente, os sinais analíticos obtidos com o tempo correspondiam aos da solução original do titulante. Estes sinais eram monitorados até obtenção do estado estacionário, sinal analítico constante, quando era adquirido o valor de condutância

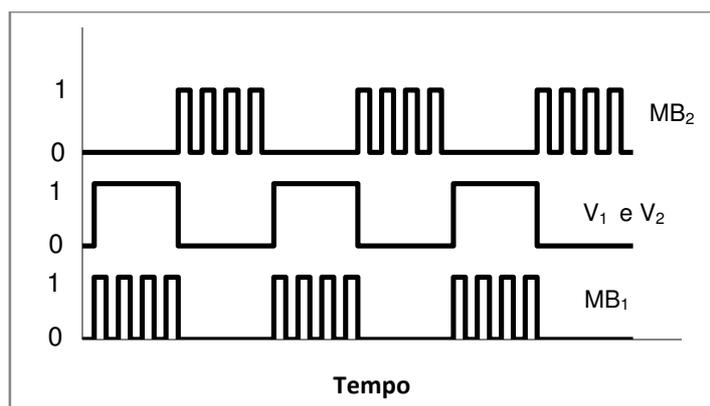
correspondente. O passo seguinte implicava na mudança de posição do dispositivo de comutação do sistema (válvula rotativa). Assim, a alíquota da solução do titulante contida na alça de amostragem era transportada pela solução da amostra pela linha A e ocorria a mistura e reação entre o analito e a espécie titulante pela dispersão e agitação. Novamente, todo este processo era monitorado pelo detector condutométrico e, após o sistema atingir o estado estacionário era adquirido um novo valor de condutância correspondente. Para o sistema apresentado na Figura 2.3, o procedimento seguido era similar; porém, o acionamento dos dispositivos de propulsão e comutação do sistema era realizado de forma sincronizada com o auxílio de um microcomputador. O funcionamento do sistema está ilustrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Esquema do sistema de titulação em fluxo utilizando microbombas e válvulas solenóide.

No sistema apresentado na Figura 2.5a, quando a linha contendo a solução do titulante era propulsionada através do acionamento intermitente da  $MB_1$ , a linha contendo a solução da amostra estava em *stop flow* e a  $MB_2$  estava desativada. Neste mesmo instante, o acionamento das válvulas  $V_1$  e  $V_2$  fazia com que circulação ocorresse apenas pela linha contendo a solução do titulante, bloqueando o fluxo da solução contida na linha A para a linha central, onde se encontrava o detector (D).

Já, na condição apresentada na Figura 2.5b ocorria o oposto, com  $MB_1$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  desativadas e  $MB_2$  acionada intermitentemente. Esta nova condição garantia a circulação da solução da amostra pela linha A, carregando o volume de solução do titulante que se encontrava na zona de detecção (equivalente a alça de amostragem do sistema **SF1**) e o fluxo da solução do titulante estava interrompido (*stop flow*). As etapas de acionamento das válvulas e microbombas estão esquematizadas na Figura 2.6. O operador ao observar que o sinal analítico era constante, alternava a rotina de acionamento das microbombas e válvulas com o auxílio do microcomputador. Este procedimento era repetido por  $N$  vezes e os sinais analíticos em *steady-state* eram obtidos para posteriores tratamentos.



**Figura 2.6.** Programa de acionamento de bombas e válvula. Condições de acionamento (1 - ligado / 0 - desligado). ( $V_1$  e  $V_2$ ) Válvulas solenóide. ( $MB_1$ ) Microbomba propulsora da solução do titulante. ( $MB_2$ ) Microbomba propulsora da solução da amostra.

Contados a partir da obtenção da primeira medida de condutância da amostra, cada passo ( $N$ ), correspondia então, para qualquer um dos sistemas descritos, à obtenção de um par de medidas de condutância no estado estacionário: uma medida para cada uma das linhas do sistema (amostra e titulante). O procedimento podia ser repetido até o consumo completo do analito presente na amostra ou, quantas vezes fosse necessário. Os valores de condutância em cada

passo eram organizados numa matriz  $K$  ( $N \times 2$ ), onde as  $N$  linhas indicavam o número de passo e as duas colunas representam as condutâncias da solução do titulante ( $K_t^N$ ) e da solução da amostra ( $K_a^N$ ), respectivamente (Eq. 2.1).

$$K_{(N,2)} = \begin{pmatrix} K_t^1 & K_a^1 \\ K_t^2 & K_a^2 \\ \vdots & \vdots \\ K_t^{N-1} & K_a^{N-1} \\ K_t^N & K_a^N \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Nos sistemas de fluxo não era possível obter a condutância original da solução da amostra. Esta matriz de resultados juntamente com parâmetros obtidos a partir do modelo matemático do processo, também organizado de forma matricial, era tratada em uma planilha eletrônica. A partir de valores conhecidos de concentração do titulante ( $C_t$ ), volume das soluções do titulante e amostra ( $V$ ) e do volume transferido, volume da alça de amostragem ( $V_t$ ), era possível prever a concentração do analito na amostra.

Como anteriormente mencionado e independentemente do sistema de fluxo empregado, os volumes iniciais das soluções de amostra e titulante eram rigorosamente iguais ( $V$ ). Porém, antes de iniciar as titulações era necessário conhecer o valor do parâmetro ( $R$ ), razão entre o volume contido na alça de amostragem ( $V_t$ ) e o volume da solução da amostra ou titulante ( $V$ ). O procedimento para determinação do valor de  $R$  era o mesmo descrito para as titulações. As diferenças básicas estavam nas soluções e substâncias utilizadas. Para a determinação do valor da razão entre os volumes foi empregada solução de KCl e água desionizada, ao invés das soluções de titulante e amostra. Assim, soluções de KCl com concentrações entre 0,1 e 0,3 % (m/v) eram diluídas com água nos

sistemas em fluxo propostos, seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para as titulações. A partir do logaritmo da diferença das condutâncias medidas seqüencialmente, a cada passo (N), nas linhas de solução salina e água desionizada, pôde ser observada relação linear deste logaritmo com N. O valor da razão (R) era obtido pela regressão linear dos dados experimentais, cujo coeficiente angular da curva era igual a  $\ln\left(\frac{1-R}{1+R}\right)$ .

As amostras de água do rio Subaé foram coletadas em regiões próximas a cidade de Santo Amaro da Purificação (Bahia, Brasil). Depois de coletadas, as amostras eram acidificadas com HNO<sub>3</sub> e estocadas a 4 °C. Para o procedimento de titulação, as amostras eram previamente filtradas e posteriormente o pH era regulado numa faixa entre 6 a 7 com NaOH a 2 mol L<sup>-1</sup>. As amostras de efluentes industriais eram provenientes do Pólo Petroquímico de Camaçari e apresentavam elevada alcalinidade. Já para as titulações de ácido acético, amostras de vinagre foram obtidas em supermercados de Salvador e estocadas a 4 °C. Para o procedimento de titulação as amostras eram diluídas adequadamente e tituladas com soluções padronizadas de hidróxido de sódio.

As análises cromatográficas das amostras de água de rio foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Bahia (CEPED/UNEB). As condições cromatográficas foram: Fase móvel a 3,5 mmol L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em NaHCO<sub>3</sub>, na vazão de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. A fase estacionária era composta por uma coluna IONPAC<sup>®</sup> modelo AS 14 (4 x 250 mm) e pré-coluna IONPAC<sup>®</sup> AG 14 (4 x 50 mm).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

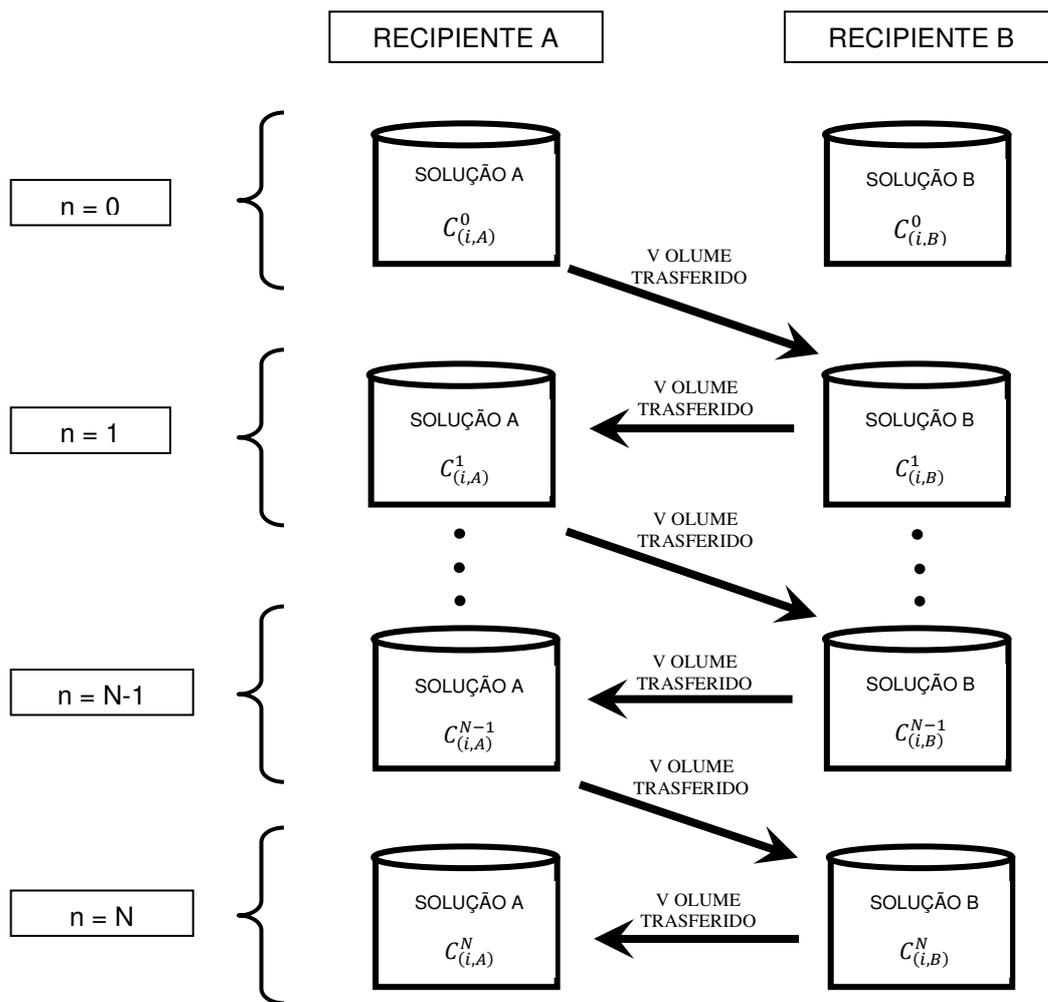
#### 3.1. Desenvolvimento de Modelo Matemático e Algoritmo para Cálculo da Concentração nas Titulações

Um modelo matemático foi deduzido para descrever a variação das concentrações das espécies químicas presentes em ambos os recipientes para cada passo do processo de misturas recíprocas.

O procedimento básico proposto neste trabalho, aplicado posteriormente a titulações condutométricas em fluxo, foi baseado no processo de misturas recíprocas entre duas soluções distintas. Como descrito anteriormente, inicialmente, uma alíquota de volume pré-definido  $V_t$ , de uma das soluções, A, por exemplo, é transferido com micropipeta para o outro recipiente (B). Após a homogeneização da solução no recipiente B, é tomada uma alíquota de igual volume ( $V_t$ ) deste segundo recipiente (B), sendo esta transferida para o primeiro recipiente (A). Repetindo-se esta seqüência de transferências  $N$  vezes, pode-se prever que semelhantemente ao modelo de distribuição do soluto em processos de separação em múltiplas etapas (extração líquido-líquido ou cromatografia) (PETERS; HAYES; HIEFTJE, 1974; SCHEIBEL, 1954; VARTERESSIAN; FENSKE, 1936; BUSH; DENSEN, 1948), quanto maior  $N$ , maior será o percentual de mistura entre as soluções e as concentrações de todas as espécies presentes nas soluções tenderão a se igualar em ambos recipientes, independente de ocorrer apenas mistura ou, também, reação.

Nota-se que o processo de misturas recíprocas responde à lógica das aproximações sucessivas, as quais são regidas por séries que podem ser deduzidas a partir de modelamento matemático fenomenológico ou empírico. Os balanços de massa e carga para as espécies reativas e não-reativas (espécies inertes) foram as bases para a construção destes modelos matemáticos. Para a aplicação de um procedimento de titulação por aproximações sucessivas, a estratégia utilizada para a dedução do modelo foi descrever as equações de balanço de massa para as espécies química não-reativas e, a partir destas equações e aproximações nas equações de balanço de carga, seriam contempladas informações sobre as concentrações das espécies que participam de reações, bem como os produtos destas reações. Na Figura 3.1 é esquematizada a seqüência das  $N$  etapas de misturas recíprocas e a variação da concentração ( $C$ ) de uma das  $m$  espécies químicas presentes inicialmente em pelo menos um dos recipientes (A ou B), como, por exemplo, a espécie  $i$ .

O objetivo do modelo foi obter, a partir do balanço de massa, uma função que relacionasse a concentração de cada uma das  $m$  espécies presentes, em cada recipiente (A ou B), em um passo  $N$  qualquer, com a concentração inicial ( $C^0$ ), o volume das soluções A e B ( $V$ ) e o volume transferido ( $V_t$ ). É conveniente ressaltar que  $V$  e  $V_t$  são variáveis independentes e cujos valores podem ser estabelecidos segundo a conveniência do operador.



**Figura 3.1.** Variação da concentração ( $C$ ) da espécie  $i$ , nos dois recipientes (A ou B), para  $N$  passos ( $2N$  transferências) de mistura.

Para um melhor entendimento da modelagem matemática, é preciso observar que para um dado passo  $N$ , as concentrações das espécies químicas no recipiente B são dependentes das concentrações das espécies presentes nas soluções contidas em ambos os recipientes (A e B) no passo  $N - 1$ . Por sua vez, para o recipiente A, em um dado passo  $N$  a dependência se dá com as concentrações das espécies presentes no recipiente A no passo  $N - 1$  e das concentrações das espécies presentes no recipiente B no passo  $N$ .

Ao considerar  $C_{(i,A)}^0$  e  $C_{(i,B)}^0$  as concentrações iniciais de uma dada espécie  $i$  nos recipientes A e B, respectivamente,  $V$  o volume das soluções em ambos recipientes,  $V_t$  o volume transferido de um recipiente para outro a cada passo e, assumindo a não ocorrência de reação química, as concentrações da espécie  $i$  nos recipientes B e A, respectivamente, após a primeira transferência de alíquota do recipiente A para o recipiente B seguida da transferência de alíquota de mesmo volume do recipiente B para o A poderão ser calculadas pelas Eqs 3.1 e 3.2.

$$C_{(i,B)}^1 = \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \quad (3.1)$$

$$C_{(i,A)}^1 = \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V_t + C_{(i,A)}^0 \times (V - V_t)}{V} \quad (3.2)$$

Ao assumir  $R$  como a razão ( $V_t / V$ ) entre o volume transferido ( $V_t$ ) e o volume original ( $V$ ) em cada um dos dois recipientes (**A** ou **B**), as Eqs 3.1 e 3.2 podem ser simplificadas, como segue, para os frascos **B** (Eq. 3.3) e **A** (Eq. 3.4).

$$C_{(i,B)}^1 = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{R}{1+R} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{1}{1+R} \right) \quad (3.3)$$

$$C_{(i,A)}^1 = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{1}{1+R} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{R}{1+R} \right) \quad (3.4)$$

Para o primeiro passo ( $N = 1$ ), ao ser feita a primeira transferência de alíquota do recipiente **A** para o recipiente **B**, a concentração da espécie  $i$  na solução do recipiente **B** responde à concentração expressa na Eq. 3.1 e o volume do recipiente **B** é alterado de  $V$  para  $V + V_t$ ; enquanto que a concentração da espécie  $i$  no

recipiente **A** não é alterada, mas o volume é alterado para  $V - V_t$ . Na segunda etapa, ainda do primeiro passo (transferência de **B** para **A**), ocorre mudança na concentração da espécie *i* no recipiente **A** (Eq. 3.2) e o volume assume novamente o valor original  $V$ . Assim como ocorre para o volume do recipiente **B**, onde a espécie *i* não sofre variação de concentração. Desta forma, independentemente do passo, para a etapa relativa à esta transferência é necessário apenas o balanço de massa no recipiente **B** e conserva-se a concentração da espécie *i* no recipiente **A**. Já, na segunda etapa de transferência do mesmo passo **N**, de forma semelhante será aplicado o balanço somente para a espécie *i* presente no recipiente **A**.

As concentrações da espécie *i* nos recipientes **B** e **A** relacionadas com o segundo passo serão dadas pelas equações abaixo relacionadas:

$$C_{(i,B)}^2 = \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V + \left( \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V_t + C_{(i,A)}^0 \times (V - V_t)}{V} \right) \times V_t}{V + V_t}$$

$$C_{(i,A)}^2 = \frac{\left( \left( \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V + \left( \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V_t + C_{(i,A)}^0 \times (V - V_t)}{V} \right) \times V_t}{V + V_t} \right) \times V + \left( \frac{\left( \frac{C_{(i,A)}^0 \times V_t + C_{(i,B)}^0 \times V}{V + V_t} \right) \times V_t + C_{(i,A)}^0 \times (V - V_t)}{V_t} \right) \times (V - V_t)}{V_t}$$

Estas equações podem ser simplificadas, seguindo a mesma estratégia anteriormente utilizada no passo  $N = 1$ , e as novas equações para as concentrações da espécie  $i$  nos recipientes **B** e **A** estão apresentadas nas Eqs. 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$C_{(i,B)}^2 = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{2R}{(1+R)^2} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{1+R^2}{(1+R)^2} \right) \quad (3.5)$$

$$C_{(i,A)}^2 = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{1+R^2}{(1+R)^2} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{2R}{(1+R)^2} \right) \quad (3.6)$$

A continuidade da dedução torna-se muito trabalhosa, pois como se pode observar, na dedução matemática das equações, para qualquer certo passo, se faz necessária a incorporação das equações do passo anterior, o que faz com que estas novas equações se tornem cada vez mais extensas. Porém, ao analisar as expressões simplificadas em função de  $R$ , percebemos o surgimento de uma seqüência de binômios, em sua forma simplificada nos denominadores,  $(1 + R)^N$  e, em sua forma polinomial nos numeradores. Desta forma, desenvolvendo os balanços de massa para a espécie  $i$ , para cada recipiente, teremos que, para o terceiro passo, as concentrações da espécie  $i$  nos recipientes **B** e **A** serão dadas,

respectivamente, por

$$C_{(i,B)}^3 = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{3R+R^3}{(1+R)^3} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{1+3R^2}{(1+R)^3} \right) \quad \text{e} \quad C_{(i,A)}^3 =$$

$$C_{(i,A)}^0 \left( \frac{1+3R^2}{(1+R)^3} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{3R+R^3}{(1+R)^3} \right).$$

Ao analisar as equações acima, é notório que ao somarmos os numeradores dos termos entre parênteses no lado direito da igualdade, será obtido um polinômio que obedece ao modelo de um binômio, e que pode ser simplificado como

$$(1 + R)^N = \binom{N}{0} \times 1^N \times R^0 + \binom{N}{1} \times 1^{N-1} \times R^1 + \dots + \binom{N}{N-1} \times 1^1 \times R^{N-1} + \binom{N}{N} \times 1^0 \times R^N.$$

Esta equação segue o modelo de um Binômio de Newton do tipo  $(1 + R)^N$  e pode ser transcrita como somatório (Eq. 3.7).

$$(1 + R)^N = \sum_{j=0}^N \left( \binom{N}{j} \times 1^{N-j} \times R^j \right) \quad (3.7)$$

Foi observada uma forte inconveniência na utilização da Equação 3.7 para obter uma equação genérica, visto que os termos entre parênteses das Eqs. 3.5 e 3.6 são multiplicados por diferentes constantes, o que impede a soma direta. Porém, percebe-se que os termos de ordem par estão agrupados separadamente dos termos de ordem ímpar, como pode ser observado na Tabela 3.1. Os termos de ordem par do binômio aparecerão sempre como multiplicadores de  $C_{(i,B)}^0$  nas equações para o recipiente A e, como multiplicadores de  $C_{(i,A)}^0$  nas equações relativas ao recipiente B. Já, para os termos ímpares ocorrerá o oposto.

**Tabela 3.1.** Apresentação do numerador em função da posição dos termos binomiais (termos de ordem par e ímpar).

PASSO (N)	CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE <i>i</i>					
	RECIPIENTE A			RECIPIENTE B		
	Divisor	Numerador		Divisor	Numerador	
	$(1+R)^N$	$C_{(i,A)}^0$ multiplicado por termos de ordem par	$C_{(i,B)}^0$ multiplicado por termos de ordem ímpar	$(1+R)^N$	$C_{(i,A)}^0$ multiplicado por termos de ordem ímpar	$C_{(i,B)}^0$ multiplicado por termos de ordem par
0	$(1+R)^0$	1	0	$(1+R)^0$	0	1
1	$(1+R)^1$	1	R	$(1+R)^1$	R	1
2	$(1+R)^2$	$1 + R^2$	2R	$(1+R)^2$	2R	$1 + R^2$
3	$(1+R)^3$	$1 + 3R^2$	$3R + R^3$	$(1+R)^3$	$3R + R^3$	$1 + 3R^2$

Com base nestas observações, optou-se por uma nova alternativa para o desenvolvimento das equações, ao separar os termos pares dos termos ímpares pela combinação entre termos binomiais. Assim, os termos de ordem par ( $f_p$ ) e os termos de ordem ímpar ( $f_i$ ) foram expressos respectivamente por  $f_p = \frac{(1+R)^N - (1-R)^N}{2(1+R)^N}$  e  $f_i = \frac{(1+R)^N + (1-R)^N}{2(1+R)^N}$ . Desta forma foi possível estabelecer para esse modelo de mistura, equações gerais para a concentração da espécie  $i$  em cada recipiente, **A** (Eq. 3.8) e **B** (Eq. 3.9). É conveniente ressaltar que para esta fase de descrição do modelo ainda não foram consideradas possíveis reações químicas, ou seja, interações entre quaisquer das  $m$  espécies originalmente presente em cada um dos frascos.

$$C_{(i,A)}^N = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{(1+R)^N + (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{(1+R)^N - (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) \quad (3.8)$$

$$C_{(i,B)}^N = C_{(i,A)}^0 \left( \frac{(1+R)^N - (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) + C_{(i,B)}^0 \left( \frac{(1+R)^N + (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) \quad (3.9)$$

As Eqs. 3.8 e 3.9 são utilizadas para obter as concentrações das espécies não-reagentes presentes em cada recipiente para cada passo  $N$ . As espécies que participam de reações podem ser contempladas a partir dos balanços de carga de cada uma das soluções contidas nos recipientes em um dado passo  $j$ . Ao considerar uma titulação de um ácido forte com uma base forte, por exemplo, o balanço de cargas será expresso como na Eq. 3.10.

$$[H^+] + x[M^{x+}] = [OH^-] + y[A^{y-}] \quad (3.10)$$

O balanço de carga deve ser satisfeito nos dois recipientes que originalmente continham as soluções de amostra e titulante. A Eq. 3.10 pode ser simplificada ao considerar que antes do ponto estequiométrico, nos passos iniciais da rotina, as concentrações das espécies  $H^+$  e  $OH^-$  são desprezíveis nos recipientes que contêm excesso de titulante (base) e da amostra (ácido). Desta forma, ao substituir as Eqs. 3.8 e 3.9 em 3.10 são obtidas as expressões para as concentrações das espécies  $H^+$  e  $OH^-$  nos recipientes contendo as soluções de amostra (B) e de titulante (A) respectivamente:

$$C_{(H^+,B)}^N = y \times C_{(A^-,B)}^0 \left( \frac{(1+R)^N + (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) - x \times C_{(M^{x+},A)}^0 \left( \frac{(1+R)^N - (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) \quad (3.11)$$

$$C_{(OH^-,A)}^N = x \times C_{(M^{x+},A)}^0 \left( \frac{(1+R)^N - (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) - y \times C_{(A^-,B)}^0 \left( \frac{(1+R)^N + (1-R)^N}{2(1+R)^N} \right) \quad (3.12)$$

Como para este caso,  $C_{(A^-,B)}^0$  é a concentração analítica do ácido (amostra) e, sendo  $C_{(M^-,B)}^0$  a concentração da base (titulante) podem ser obtidas as concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  em qualquer passo  $N$ , dependendo apenas das concentrações iniciais (concentrações analíticas) e da razão ( $R$ ) entre o volume transferido ( $V_t$ ) e o volume total das soluções ( $V$ ). Em outra lógica, mais interessante no ponto de vista prático, é possível estimar as concentrações das espécies presentes nas soluções em cada passo a partir de uma medida instrumental condutométrica, por exemplo. Assim, a concentração do analito na amostra original pode ser calculada a partir (i) dos sinais obtidos; (ii) da estequiometria da reação; (iii) da concentração do titulante na solução original; e, (iv) do parâmetro  $R$ .

Uma titulação condutométrica é baseada na medida da variação da condutância ( $K$ ) das soluções durante o curso da titulação. O ponto final é obtido por

uma mudança no perfil da curva de titulação ocasionada pelo excesso do reagente (titulante), obtido após o ponto estequiométrico (MEITES; THOMAS, 1958; STROBEL; HEINEMAN,1989). A condutância de uma solução é proporcional ao somatório do produto entre a condutividade equivalente (expressa em  $S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) e a concentração dos eletrólitos presentes em solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ), como apresentada na Equação 3.13.

$$K = \theta \times k = \theta \times \sum (\Lambda_i \times C_i) \quad (3.13)$$

A condutividade específica ( $k$ ) de uma solução é o inverso da sua resistividade elétrica e aumenta com a elevação da temperatura. A condutividade equivalente de um eletrólito  $i$  ( $\Lambda_i$ ) é definida como a condutividade específica de uma solução que contem 1 mol de um soluto por  $\text{cm}^3$ . A condutividade equivalente diminui em soluções concentradas, por causa do aumento das interações interiônicas na solução, e possui um valor limite máximo em soluções muito diluídas conhecido como condutividade equivalente a diluição infinita ( $\Lambda_i^0$ ). A condutividade equivalente é proporcional à mobilidade dos eletrólitos em solução (GONÇALVES, 1996). A constante de proporcionalidade ou constante de célula ( $\theta$ ), que depende de parâmetros físicos da célula (distância entre os eletrodos / área de contato eletrodo-solução), possui significativa importância em medidas de condutância absoluta. No caso de titulações condutométricas, onde se mede a variação da condutância, é importante apenas que a célula esteja ajustada para garantir a qualidade das medidas. Para o desenvolvimento teórico, este parâmetro será considerado unitário e será omitido nos cálculos, sem que isto afete os resultados obtidos.

Desta forma para o procedimento volumétrico acima descrito através dos balanços de massa e carga foi possível obter equações que relacionem a

condutância das soluções de titulante (recipiente **A**) e amostra (recipiente **B**) para cada passo **N**, como apresentado nas Eqs 3.14 e 3.15, para os frascos **A** e **B**, respectivamente.

$$K_A^N = \Lambda_{A^-} \times C_{(A^-,B)}^0 \times f_p + \Lambda_{M^+} \times C_{(M^+,A)}^0 \times f_i + \Lambda_{OH^-} (x \times C_{(M^+,A)}^0 \times f_i - y \times C_{(A^-,B)}^0 \times f_p) \quad (3.14)$$

$$K_B^N = \Lambda_{A^-} \times C_{(A^-,B)}^0 \times f_i + \Lambda_{M^+} \times C_{(M^+,A)}^0 \times f_p + \Lambda_{H^+} (y \times C_{(A^-,B)}^0 \times f_i - x \times C_{(M^+,A)}^0 \times f_p) \quad (3.15)$$

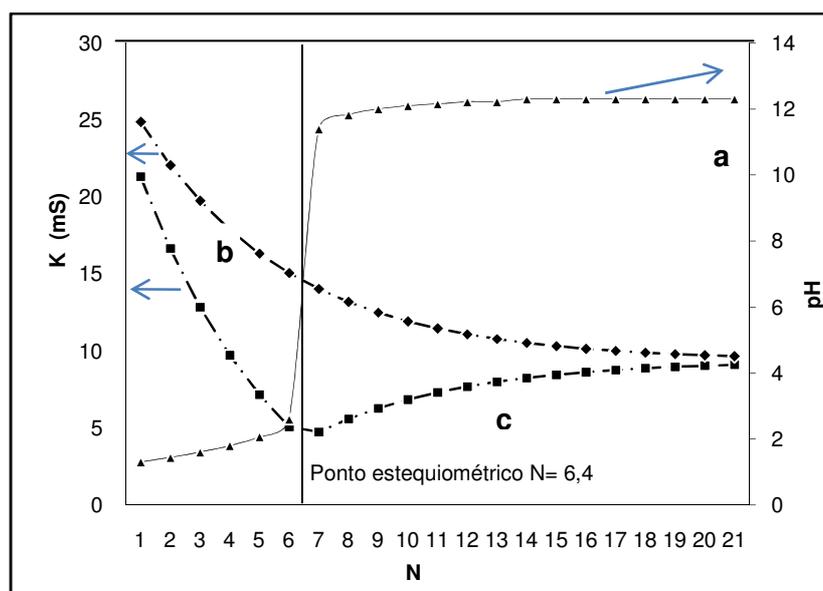
As equações acima podem ser apresentadas em sua forma matricial (Eq. 3.16), como um produto de matrizes se os fatores  $f_i$  e  $f_p$  forem colocados em evidência. A equação matricial resultante (Eq. 3.16) pode ser representada por  $\mathbf{F}_{(N,2)} \times \mathbf{Q}_{(2,2)} = \mathbf{K}_{(N,2)}$ , onde a matriz **F** é a matriz dos fatores, **Q** a matriz das constantes e **K** a matriz resposta ou condutividade, sendo esta ultima equivalente à Eq.2.1.

$$\begin{pmatrix} f_p^1 & f_i^1 \\ f_p^2 & f_i^2 \\ \vdots & \vdots \\ f_p^{N-1} & f_i^{N-1} \\ f_p^N & f_i^N \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0 (\Lambda_{A^-} - y\Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0 (\Lambda_{M^+} - x\Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0 (\Lambda_{M^+} + x\Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0 (\Lambda_{A^-} + y\Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_A^1 & K_B^1 \\ K_A^2 & K_B^2 \\ \vdots & \vdots \\ K_A^{N-1} & K_B^{N-1} \\ K_A^N & K_B^N \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Pode-se observar que a matriz **F** dos fatores ( $f_i$  e  $f_p$ ) é conhecida, pois depende apenas de parâmetros físicos e determinados ( $\mathbf{V}_t$  e  $\mathbf{V}$ ). A matriz **K**, matriz resposta, é a própria matriz dos valores experimentais de condutância. Logo, as incógnitas estão na matriz das constantes (**Q**), onde temos como incógnitas as condutividades equivalentes dos eletrólitos presentes nas soluções de amostra e titulante, além das concentrações iniciais de titulante e do analito.

A partir da Eq. 3.16 e com os parâmetros adequados são obtidas curvas de titulação completas por simulação. A Figura 3.2 apresenta uma situação onde temos

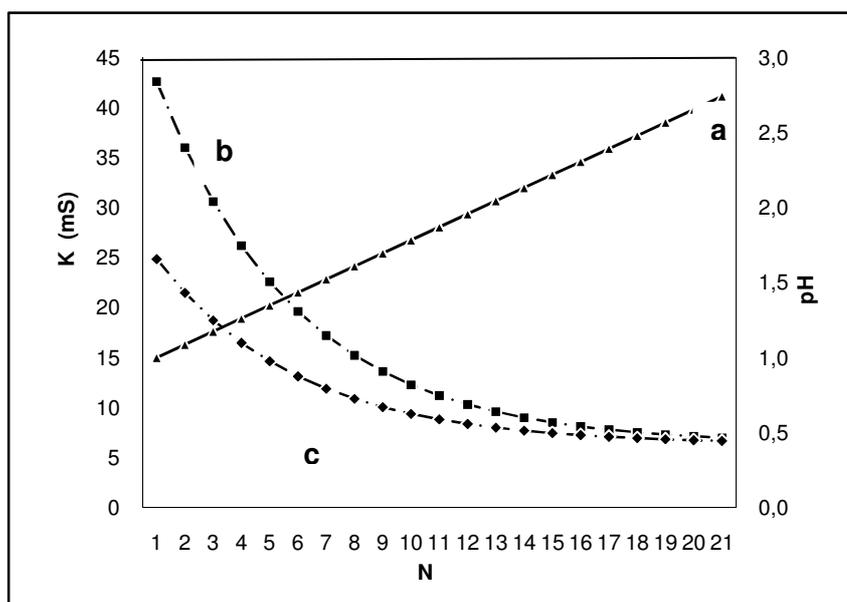
solução de HCl a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  sendo titulada com NaOH a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A constante de cela ( $\theta$ ) foi considerada unitária, o fator  $R$  ( $V_t/V$ ) foi de 0,01 e os valores de condutividade equivalente a diluição infinita foram obtidos da literatura (STROUTS; GILFILLAN; WILSON, 1955).



**Figura 3.2.** Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto NaOH (titulante)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl a  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $V_t/V = 0,01$ ). (a) Variação do pH no recipiente da amostra. (b) Variação da condutância no recipiente do titulante. (c) Variação da condutância no recipiente da amostra.

Como pode ser observada na Figura 3.2, a evidência experimental para a detecção do ponto final da titulação é a mesma que no procedimento clássico, ou seja, uma mudança no perfil da curva de titulação da solução contida no recipiente da amostra. Para ácidos e bases fortes, caso simulado, esta mudança ocorre num mínimo de condutividade. Porém, como a aplicação deste processo em fluxo exige que seja alcançado o estado estacionário em cada medida de condutância das soluções de titulante e amostra, esta estratégia se tornaria extremamente demorada devido a dificuldades no processo de mistura. Outro problema ocorreria em casos limites, onde as concentrações iniciais do titulante e do analito na amostra

estivessem muito próximas. Neste caso, a evidência experimental do ponto final (mudança no sinal da derivada da curva) seria dificilmente detectada por um condutivímetro, pois, teoricamente o ponto final tenderia a ocorrer em um número infinito de passos, o que inviabilizaria a análise. Esta situação é ilustrada na Figura 3.3, onde é simulada uma titulação de solução de HCl com NaOH ambos com mesma concentração,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 3.3.** Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto NaOH (titulante)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $V_t/V = 0,01$ ). (a) Variação do pH no recipiente da amostra. (b) Variação da condutância no recipiente do titulante. (c) Variação da condutância no recipiente da amostra.

Portanto, outra estratégia foi seguida com o objetivo de, a partir de valores da condutância em um passo  $N$ , prever a concentração do analito na amostra. Para isso, um tratamento algébrico foi proposto e aplicado à Eq. 3.16. Uma seqüência de operações elementares era aplicada simultaneamente nas linhas das matrizes dos fatores ( $F$ ) e das condutividades ( $K$ ), enquanto que a matriz das constantes ( $Q$ ) era conservada. Este procedimento definiu um algoritmo que possibilitou a predição da concentração do analito a partir do segundo passo da titulação. A Tabela 3.2 ilustra a aplicação da seqüência de operações elementares, para  $1 \leq N \leq 20$ , nas matrizes

**F** e **K** obtidas por simulação teórica para concentrações de HCl e NaOH iguais a 0,05 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente, e para concentrações do ácido e da base iguais a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O valor de R (**V<sub>t</sub>**/**V**) para estes casos foi fixado em 0,01.

**Tabela 3.2.** Seqüência de operações do algoritmo aplicado às respostas obtidas em duas simulações de titulações ácido-base. L<sub>N</sub> – linha correspondente ao N-ésima passo do procedimento. (L<sub>N</sub>,C<sub>N</sub>) – representa elementos fixos da matriz **F** referentes a N-ésima linha e C-ésima coluna.

Operação	Matriz dos fatores (F)	Matriz resposta (K) 1ª simulação NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> HCl 0,05 mol L <sup>-1</sup>	Matriz resposta (K) 2ª simulação NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> HCl a 0,1 mol L <sup>-1</sup>
0 -----	$\begin{pmatrix} 0,0099 & 0,9901 \\ 0,0196 & 0,9804 \\ 0,0291 & 0,9709 \\ 0,384 & 0,9615 \\ \vdots & \vdots \\ 0,1580 & 0,8419 \\ 0,1648 & 0,8351 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 24,87 & 21,31 \\ 24,56 & 20,80 \\ 24,26 & 20,30 \\ 23,97 & 19,81 \\ \vdots & \vdots \\ 20,19 & 14,29 \\ 19,97 & 13,92 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 24,87 & 42,62 \\ 24,50 & 41,90 \\ 24,14 & 41,20 \\ 23,79 & 40,50 \\ \vdots & \vdots \\ 19,26 & 32,68 \\ 19,01 & 32,16 \end{pmatrix}$
1 $L_N = \frac{L_N}{F(L_N, C_1)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 100 \\ 1 & 50,0 \\ 1 & 33,34 \\ 1 & 25,01 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & 5,326 \\ 1 & 5,066 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 2152,3 \\ 1252,8 & 1061,0 \\ 833,23 & 697,30 \\ 623,46 & 515,48 \\ \vdots & \vdots \\ 127,70 & 99,142 \\ 121,16 & 92,081 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 4304,6 \\ 1249,8 & 2137,2 \\ 829,12 & 1414,8 \\ 618,84 & 1053,7 \\ \vdots & \vdots \\ 121,86 & 226,76 \\ 115,30 & 212,73 \end{pmatrix}$
2 $N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1 \rightarrow L_N = L_N - L_1$	$\begin{pmatrix} 1 & 100 \\ 0 & -49,99 \\ 0 & -66,66 \\ 0 & -74,99 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & -94,67 \\ 0 & -94,93 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 2152,3 \\ -1259,0 & -1091,3 \\ -1678,6 & -1455,0 \\ -1888,4 & -1636,8 \\ \vdots & \vdots \\ -2384,2 & -2053,2 \\ -2390,7 & -2060,2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 4304,6 \\ -1262,1 & -2167,4 \\ -1682,7 & -2889,8 \\ -1893,0 & -3250,9 \\ \vdots & \vdots \\ -2390,0 & -4077,8 \\ -2396,6 & -4091,8 \end{pmatrix}$
3 $N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1 \rightarrow L_N = \frac{L_N}{F(L_N, C_2)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 100 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 2152,3 \\ 25,183 & 21,828 \\ 25,183 & 21,828 \\ 25,183 & 21,828 \\ \vdots & \vdots \\ 25,183 & 21,828 \\ 25,183 & 21,828 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 4304,6 \\ 25,245 & 43,353 \\ 25,245 & 43,353 \\ 25,245 & 43,353 \\ \vdots & \vdots \\ 25,245 & 43,353 \\ 25,245 & 43,353 \end{pmatrix}$
4 $N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1$ $L_N = L_N \times F(L_1, C_2) - L_1$	$\begin{pmatrix} 1 & 100 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 2152,3 \\ 6,423 & 30,49 \\ 6,423 & 30,49 \\ 6,423 & 30,49 \\ \vdots & \vdots \\ 6,423 & 30,49 \\ 6,423 & 30,49 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2511,9 & 4304,6 \\ 12,595 & 30,703 \\ 12,595 & 30,703 \\ 12,595 & 30,703 \\ \vdots & \vdots \\ 12,595 & 30,703 \\ 12,595 & 30,703 \end{pmatrix}$

A seqüência de operações apresentadas acima foi desenvolvida com base na matriz dos fatores. As mesmas operações aplicadas na matriz dos fatores (**F**) eram aplicadas na matriz resposta e os multiplicadores de linha considerados na matriz dos fatores (**F**) eram os mesmos que na matriz resposta (**K**). É possível observar na Tabela 3.2 que a partir da terceira operação, para qualquer passo com **N** > 1, antes do ponto estequiométrico, os valores das linhas se repetem para as duas matrizes em ambos os casos exemplificados. Essa característica foi explorada e a partir da Eq. 3.16 foi estruturado um sistema linear bastante simples. Para cada um dos resultados obtidos na terceira e quarta operações obtêm-se uma equação matricial.

Ao considerar apenas o segundo caso simulado, onde se tem iguais concentrações nas soluções do ácido e da base, é obtido um sistema de equações formado pelas Eqs. 3.17 e 3.18, representando a terceira e quarta operações do algoritmo, respectivamente:

$$(0 \quad 1) \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = (25,245 \quad 43,353) \quad (3.17)$$

$$(-1 \quad 0) \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = (12,595 \quad 30,703) \quad (3.18)$$

Nas matrizes dos fatores e respostas foi considerada apenas uma linha (**N** = 2), a qual corresponde às **N** linhas idênticas obtidas nas terceira e quarta operações elementares. Para a primeira simulação com ácido e base em concentrações distintas foi seguida a mesma lógica. É importante lembrar que experimentalmente este procedimento de substituir todas as **N** linhas, para **N** > 1, pela segunda linha pode ser inadequado, pois, por se tratarem de valores experimentais, erros nas

medidas podem levar a valores diferentes. Desta forma para a aplicação experimental foi utilizada a média das  $N$  linhas com  $N > 1$  ao invés de apenas uma linha. É notório que desta forma quanto maior o número de pontos (passos), mais representativo será o resultado encontrado. Desta forma este processo pôde ser generalizado pela Eq. 3.19. Esta equação (3.19) deve ser aplicada para a terceira e quarta operações para as linhas com  $N > 1$ , de forma que seja possível estruturar o sistema de equações.

$$\left( \frac{\sum_{i=2}^N f_p}{N-1} \quad \frac{\sum_{i=2}^N f_i}{N-1} \right) \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} - y\Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} + x\Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = \left( \frac{\sum_{i=2}^N K_A^i}{N-1} \quad \frac{\sum_{i=2}^N K_B^i}{N-1} \right) \quad (3.19)$$

Retornando ao sistema de equações formado pelas Eqs. 3.17 e 3.18 e resolvendo-as para os valores apresentados na Tabela 3.2, foram obtidas as seguintes expressões:

$$\begin{cases} C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) = 25,245 & \text{(I)} \\ C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) = 43,353 & \text{(II)} \\ -C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) = 12,595 & \text{(III)} \\ -C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) = 30,703 & \text{(IV)} \end{cases}$$

Para resolver o sistema de equações acima, as expressões (I) e (IV) são somadas, da mesma forma que as expressões (II) e (III). Assim, os termos relativos às espécies não reagentes são cancelados, obtendo as seguintes expressões:

$$C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-}) = 55,948$$

$$C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-}) = 55,948$$

Logo, com o rearranjo das equações acima e ao identificar a igualdade entre as somas das condutividades molares dos eletrólitos, bastaria conhecer a concentração do titulante para calcular a concentração do analito na amostra. Assim, não foi necessário conhecer parâmetros prévios, como as condutividades equivalentes das espécies envolvidas no procedimento, pois foi observado que as condutividades equivalentes referentes às espécies não reativas seriam anuladas e na etapa final de cálculo o valor da concentração do analito seria determinado pela igualdade entre a soma das condutividades equivalentes das espécies reagentes. Como o procedimento de cálculo permite a previsão da concentração a partir do segundo passo ( $N > 1$ ), não seria necessário atingir o ponto estequiométrico para determinar a concentração do analito. Esta foi uma das grandes vantagens do procedimento proposto em relação aos sistemas de titulação em fluxo até então publicados, pois todos faziam uso de relações molares ou volumétricas obtidas no ponto estequiométrico para obtenção da concentração do analito na amostra (ALMEIDA *et al.*, 2000a, 2000b; HONORATO *et al.*, 1999, 2000, 2001; KORN *et al.*, 1995; MARTELLI *et al.*, 1999). Essa característica permite a execução do procedimento de titulações aqui proposto para concentrações mais baixas do analito, pois os erros devido a equilíbrio entre as espécies reagentes, auto-protólise da água em neutralizações e produto de solubilidade em titulações de precipitação, se tornam importantes na medida em que se aproxima o ponto estequiométrico (KOLTHOFF; FURMAN, 1928, 1931). Pela estratégia proposta, os resultados obtidos não são significativamente influenciados, já que, de forma geral, não é necessário a execução das transferências recíprocas de alíquotas até o ponto final e a concentração da amostra é obtida a partir de valores onde ambos, titulante e amostra, alternadamente, estão em excesso.

A análise do fato de as condutividades equivalentes das espécies não reagentes serem anuladas durante o procedimento de cálculo levou a concluir que o procedimento proposto, teoricamente, não seria influenciado pela presença de outros eletrólitos em solução, desde que estes não interagissem com o analito. Esta é uma característica importante, pois em muitos casos a limitação do uso da técnica de condutividade é devido a sua universalidade (SKOOG; WEST, 1971).

Embora o efeito de eletrólitos não reagentes seja teoricamente anulado, na prática há limitações instrumentais. Para amostras muito salinas, a variação percentual da condutância no recipiente contendo a solução da amostra em cada passo, pode ser pequena ao ponto de se tornar menor que a resolução do condutímetro, inviabilizando, assim, a análise. Estes e outros parâmetros foram avaliados e a partir dos resultados obtidos foram levantadas vantagens e desvantagens do procedimento proposto em relação a outros sistemas titrimétricos em fluxo.

### **3.2. Avaliação Preliminar do Procedimento em Batelada**

Na avaliação preliminar do procedimento proposto foram realizados ensaios com soluções de HCl e NaOH a aproximadamente  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . O procedimento foi seguido de acordo com o item 2.3, variando o valor da razão **R** para 0,02, 0,06 e 0,1, e para um volume final de 50 mL. O procedimento foi executado até **N** = 15. A Tabela 3.3 apresenta o algoritmo desenvolvido semelhantemente ao apresentado na Tabela 3.2. A matriz condutividade foi construída com os dados experimentais com solução do titulante (NaOH) a  $0,0090 \text{ mol L}^{-1}$ , o valor de R foi de 0,06 e com

$1 \leq N \leq 6$ . Os valores de condutância eram obtidos em *steady-state*. Para seis passos, temos o cálculo da concentração em cinco pontos a partir da segunda linha das matrizes **F** e **K** e com a primeira linha fixa a partir da segunda operação. É importante ressaltar que a concentração é calculada a partir da linha imediatamente após a linha fixada. Esta não precisa ser necessariamente a primeira. Porém, ao fixar a primeira linha é possível calcular o valor da concentração do analito com menos passos, garantindo excesso do titulante e analito nos recipientes originais.

**Tabela 3.3.** Algoritmo aplicado as matrizes F e K obtidas experimentalmente.

Operação		Matriz Fatores	Matriz resposta (mS cm <sup>-1</sup> ) NaOH 0,0090 mol L <sup>-1</sup> R = 0,06
0	-----	$\begin{pmatrix} 0,0566 & 0,9434 \\ 0,1068 & 0,8932 \\ 0,1513 & 0,8487 \\ 0,1908 & 0,8092 \\ 0,2258 & 0,7742 \\ 0,2568 & 0,7432 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1,671 & 3,260 \\ 1,518 & 2,940 \\ 1,383 & 2,670 \\ 1,273 & 2,420 \\ 1,167 & 2,200 \\ 1,077 & 2,010 \end{pmatrix}$
1	$L_N = \frac{L_N}{F_{(L_N, C_1)}}$	$\begin{pmatrix} 1 & 16,670 \\ 1 & 8,3630 \\ 1 & 5,6090 \\ 1 & 4,2410 \\ 1 & 3,4290 \\ 1 & 2,8940 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 29,52 & 57,590 \\ 14,210 & 27,530 \\ 9,141 & 17,650 \\ 6,672 & 12,680 \\ 5,168 & 9,7430 \\ 4,194 & 7,8270 \end{pmatrix}$
2	$N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1 \rightarrow L_N = L_N - L_1$	$\begin{pmatrix} 1 & 16,670 \\ 0 & -8,305 \\ 0 & -11,06 \\ 0 & -12,43 \\ 0 & -13,24 \\ 0 & -13,77 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 29,520 & 57,590 \\ -15,31 & -30,060 \\ -20,38 & -39,940 \\ -22,85 & -44,910 \\ -24,35 & -47,850 \\ -25,33 & -49,760 \end{pmatrix}$
3	$N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1 \rightarrow L_N = \frac{L_N}{F_{(L_N, C_2)}}$	$\begin{pmatrix} 1 & 16,670 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 29,520 & 57,590 \\ 1,843 & 3,619 \\ 1,843 & 3,611 \\ 1,838 & 3,613 \\ 1,839 & 3,614 \\ 1,839 & 3,614 \end{pmatrix}$
4	$N = 1 \rightarrow L_N = L_N$ $N > 1$ $L_N = L_N \times F_{(L_1, C_2)} - L_1$	$\begin{pmatrix} 1 & 16,670 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 29,520 & 57,590 \\ 1,203 & 2,739 \\ 1,203 & 2,613 \\ 1,119 & 2,634 \\ 1,136 & 2,655 \\ 1,136 & 2,655 \end{pmatrix}$

Ao aplicar à Eq. 3.19 para as respostas obtidas na terceira e quarta operações da Tabela 3.3 obtêm-se as equações abaixo:

$$(0 \quad 1) \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = (1,840 \quad 3,614) \quad e$$

$$(-1 \quad 0) \times \begin{pmatrix} C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) & C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) \\ C_{(M^+,A)}^0(\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) & C_{(A^-,B)}^0(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) \end{pmatrix} = (1,159 \quad 2,659), \quad \text{que podem}$$

ser rearranjadas, como segue:

$$\begin{cases} C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{M^+} + \Lambda_{OH^-}) = 1,840 & \text{(Ia)} \\ C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{A^-} + \Lambda_{H^+}) = 3,614 & \text{(IIa)} \\ -C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{A^-} - \Lambda_{OH^-}) = 1,159 & \text{(IIIa)} \\ -C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{M^+} - \Lambda_{H^+}) = 2,659 & \text{(IVa)} \end{cases}$$

Ao somar independentemente as equações (Ia) e (IVa) e as equações (IIa) e (IIIa) tem-se  $C_{(M^+,A)}^0 \times (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-}) = 4,499$  e  $C_{(A^-,B)}^0 \times (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-}) = 4,773$ . Como  $C_{(M^+,A)}^0$  representa a concentração inicial do titulante ( $0,0090 \text{ mol L}^{-1}$ ), a concentração calculada para o analito será  $C_{(A^-,B)}^0 = 0,009548 \text{ mol L}^{-1}$ . Finalmente, ao comparar o valor calculado para a concentração do analito com o valor determinado pelo método clássico de titulação ( $0,00955 \text{ mol L}^{-1}$ ), foi observado erro aproximado de 0,02 %, o qual foi considerado como excelente.

A partir deste resultado ficou clara a viabilidade da aplicação deste procedimento de titulação. Desta forma, o mesmo foi aplicado variando o valor de **R**, como mencionado anteriormente, e os valores obtidos foram comparados com o método volumétrico clássico. Na Tabela 3.4 são apresentados os valores de concentração obtidos em triplicata para condição avaliada, bem como a qualidade

dos resultados obtidos, em termos de precisão e exatidão quando comparados ao método clássico.

**Tabela 3.4.** Comparação entre os resultados obtidos para as titulações entre o método proposto em batelada e a titulação convencional.

R (V <sub>i</sub> /V)	0,02	0,06	0,1
Concentração (mol L <sup>-1</sup> ) Método proposto**	0,0096	0,0097	0,0098
RSD (%)**	1,59	1,03	0,59
Concentração (mol L <sup>-1</sup> ) Titulação convencional**	0,00955	0,00955	0,00955
Erro relativo* (%)	0,9	1,6	3,0

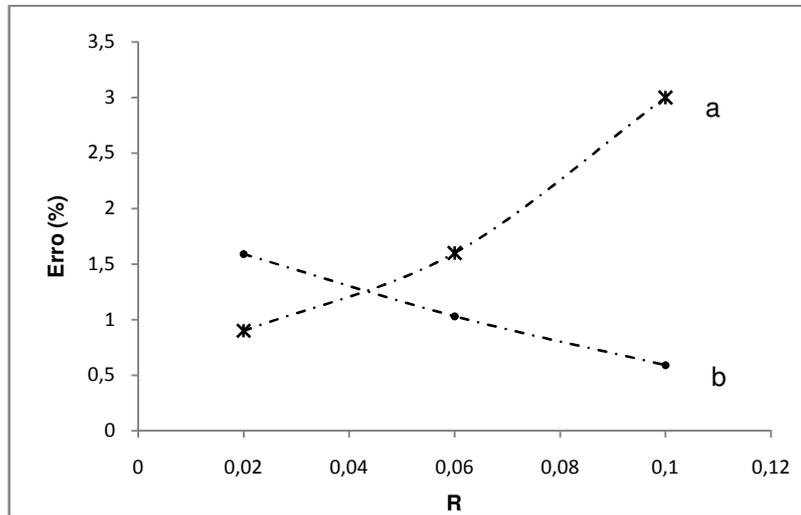
\*erro relativo ao valor obtido pela titulação clássica usando fenolftaleína como indicador.

\*\* média de experimentos realizados em triplicatas.

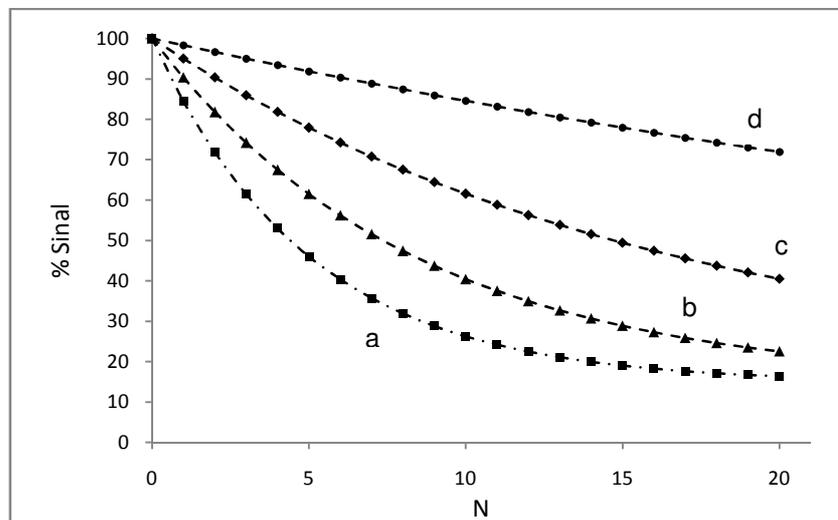
Os resultados encontrados foram concordantes e não apresentaram diferenças significativas quando aplicado o teste-*t* para a comparação entre as médias com grau de confiança de 95 %. Apesar de apresentar resultados bastante satisfatórios, foi possível observar que o erro relativo está diretamente proporcional ao valor de **R** e que o desvio padrão apresentou relação inversa com este mesmo parâmetro como mostra a Figura 3.4.

O parâmetro **R** tem seu domínio no intervalo ]0,1[. Quanto maior o valor de **R**, maior a fração volumétrica que será transferida de uma solução para outra e, conseqüentemente, maiores serão as variações de condutância em cada passo. Valores maiores de **R** resultam em curvas menos suaves (perda de linearidade), de forma que para um pequeno número de passos não são obtidas boas aproximações lineares. A perda de linearidade com o aumento de **R** pode ser observado na Figura

3.5 que mostra como varia o decaimento do sinal analítico com o aumento do número de passos para diferentes valores de **R**.



**Figura 3.4.** Variação do erro e desvio padrão relativo em função da razão **R**. (a) Erro relativo (%). (b) Desvio padrão relativo ( $n = 3$ ).



**Figura 3.5.** Decaimento do sinal analítico em função do número de passos para diferentes valores de **R**. (a)  $R = 0,1$ . (b)  $R = 0,06$ . (c)  $R = 0,03$ . (d)  $R = 0,01$ .

Como a estratégia de cálculo é baseada em operações com sistemas lineares, valores grandes de **R** levam a fortes características não lineares, maximizando os erros (Figura 3.5). Esta primeira avaliação levou a concluir que

quanto menor o valor de **R** mais exato será o procedimento, o que teoricamente é coerente. Porém, na prática, valores de **R** muito pequenos fornecem pouca variação na condutividade, de forma que pequenas flutuações no instrumento de medida (ruído) ou, até, problemas de resolução do instrumento podem influenciar nos resultados. Assim, como essas flutuações levam a erros aleatórios; isto acabará afetando a precisão e os desvios relativos aumentarão com a diminuição de **R**. Este fator ainda é agravado no procedimento em batelada, pois as medidas de condutividade de ambas as soluções são realizadas com um mesmo sensor (célula condutométrica) e a transferência deste sensor de uma solução para a outra carrega vestígios da solução precedente, o que acarreta em erros no volume transferido. Estes erros se tornarão tão mais significativos, quanto menor for o valor de **R** e maior o número de transferências recíprocas.

A análise de precisão e exatidão indica a existência de um ponto ótimo no qual teremos a maior precisão (menor desvio padrão) e menor erro. Este ponto é representado pela interseção entre as curvas da Figura 3.4. Desta forma o planejamento experimental deve manter um compromisso ótimo entre exatidão e precisão.

### 3.3. Avaliação dos Sistemas em Fluxo Propostos

#### 3.3.1. Determinação da razão entre o volume transferido e o volume inicial das soluções

Os sistemas em fluxo apresentados nas Figuras 2.2 e 2.3 foram aplicados em titulações de precipitação e neutralização. Para ambos os sistemas era necessária, antes da realização das titulações, a definição do parâmetro **R** (razão entre volume transferido entre as soluções e volume original do titulante ou amostra). O volume transferido entre as soluções era o volume da alça de amostragem que continha a célula condutométrica (Figura 2.3 e Figura 2.4). Com o objetivo de diminuir os erros experimentais, o mesmo sistema que foi utilizado para a medida do parâmetro **R** deveria ser aplicado também para as titulações, evitando assim desconexões e reconexões de tubos, válvulas e célula condutométrica. Em cada nova montagem do sistema era necessária também nova determinação de **R**, mesmo que não houvesse variação do volume transferido e dos volumes originais de amostra e titulante.

Assim, inicialmente, o volume transferido era estabelecido por medida direta da massa de água que preenchia o percurso da alça de amostragem e a célula condutométrica. Porém, devido às dificuldades para garantir que todo o líquido contido na alça de amostragem fosse transferido para a balança analítica, uma nova estratégia para obtenção do parâmetro **R** foi proposta e aplicada. Esta estratégia foi baseada no processo de misturas recíprocas descrito para os sistemas em fluxo propostos, utilizando uma solução salina no recipiente **A** e água no recipiente **B**. Com esta estratégia, não foi necessário conhecer a concentração da solução salina.

Porém, era imprescindível que não ocorresse reação entre as espécies presentes na solução salina e as espécies presentes nos recipientes **A** e **B**. Assim, optou-se por utilizar solução de KCl a 0,1% (m/v) no recipiente **A** e água desionizada e água desionizada no recipiente **B**.

A partir das Eq. 3.8 e 3.9 e, pela substituição destas nas Eq. 3.14 e 3.15, foi obtida a Eq. 3.20, a qual relaciona a diferença entre as condutâncias da solução salina e a solução contida no recipiente que originalmente continha água ( $D_{diff}K$ ), em cada passo **N**.

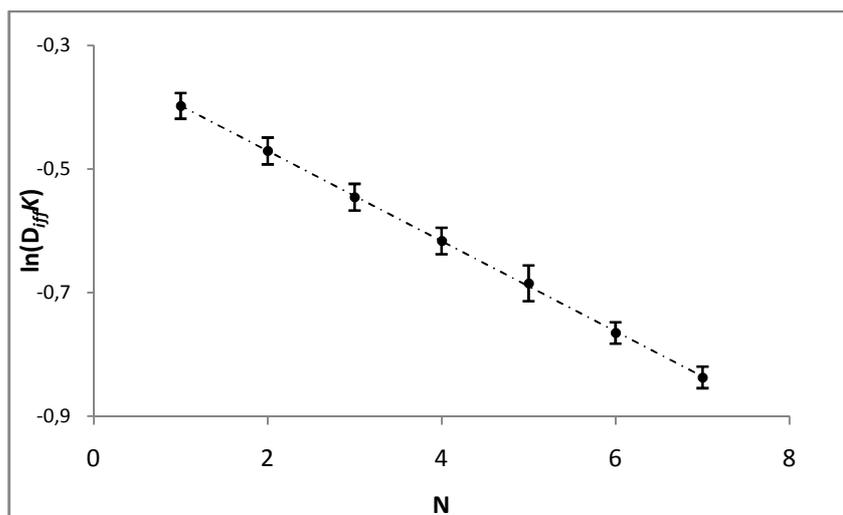
$$D_{diff}K(N) = \sum_{i=1}^m (\Lambda_i \times C_i) \times \left( \frac{1-R}{1+R} \right)^N \quad (3.20)$$

Ao aplicar o logaritmo natural nos dois lados da identidade e pelo reconhecimento que o termo  $\sum_{i=1}^m (\Lambda_i \times C_i)$  é constante, foi obtida uma relação linear (Eq. 3.21) com coeficiente angular **CA**. O valor de **R** pôde ser calculado pela relação

$$R = \frac{1-e^{CA}}{1+e^{CA}}$$

$$\ln(D_{diff}K)(N) = \ln \sum_{i=1}^m (\Lambda_i \times C_i) + N \times \ln \left( \frac{1-R}{1+R} \right) \quad (3.21)$$

A Figura 3.6 apresenta a regressão obtida a partir da média de seis experimentos realizados no sistema em fluxo apresentado na Figura 2.2. A equação da reta obtida pelo método dos mínimos quadrados foi  $\ln(D_{diff}K) = 0,0731 \times N - 0,3244$  e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido foi de 0,9998 (**N** = 7). O valor calculado para a razão (**R**) foi igual a 0,0365.



**Figura 3.6.** Variação do logaritmo natural da diferença de condutância entre a solução salina e água desionizada em função do passo **N**.

Esta estratégia para a determinação do parâmetro **R** apresentou resultados satisfatórios e se mostrou mais eficiente e de simples aplicação quando comparada com a estratégia de medida da massa. Para esta mesma alça de amostragem, o valor obtido para o parâmetro **R** através medida de massa foi de  $0,034 \pm 0,001$ . A comparação entre estes valores mostrou que, além de apresentar uma tendência a valores mais baixos, a estratégia baseada na medida da massa se mostrou pouco precisa ( $RSD \geq 3\%$ ). Desta forma, como é importante que o valor de **R** seja obtido com a melhor qualidade possível (menor incerteza), a estratégia da regressão linear foi aplicada para todos os experimentos nos sistemas em fluxo propostos.

### 3.3.2. Titulações em fluxo pelo método das misturas recíprocas

O sistema em fluxo apresentado na Figura 2.2, **SF1**, foi aplicado à titulação de precipitação de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com  $\text{BaCl}_2$ . Esta titulação não foi aplicada no segundo sistema proposto, **SF2**, devido a problemas de entupimento das vias das microbombas e válvulas solenóide com o  $\text{BaSO}_4$  produzido. Com o objetivo de avaliar o sistema em condições limites, soluções de sulfato de sódio na faixa de concentração entre  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foram tituladas com solução de cloreto de bário a  $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ . O valor do parâmetro **R** foi de 0,0199 e o volume de amostra e titulante contida em cada recipiente era igual a 10 mL. As titulações foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5.** Avaliação do sistema em fluxo SF1 para diferentes concentrações de sulfato com concentração de bário e razão R constantes.

$[\text{SO}_4^{2-}]$ Nominal ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$[\text{SO}_4^{2-}]$ método proposto ( $\text{mol L}^{-1}$ )	RSD (%)	ERR0 (%)
$1 \times 10^{-2}$	$9,90 \times 10^{-3}$	7,71	-1,21
$2 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-3}$	6,96	1,42
$1 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	0,87	2,79
$5 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$	1,62	-2,12
$1 \times 10^{-4}$	ND	ND	ND

ND = Não determinado.

Os experimentos foram levados até o sexto passo com 2 min por passo para garantir à homogeneização das soluções. Logo, cada titulação apresentou duração de 12 min. A necessidade de obtenção do estado estacionário (homogeneidade) para a aquisição de dados tornou o procedimento em fluxo um pouco mais moroso

que o sistema em batelada, pela dificuldade de mistura inerente aos sistemas de análise em fluxo. Porém, este período para homogeneização pode ser diminuído com a redução dos volumes titulados e também com a adaptação de acessórios (colunas com pérolas de vidro, inserção de câmara de mistura, entre outras opções) que aumentem a dispersão e facilitem a mistura.

Contudo, a titulação de menores volumes exigiria também a transferência de menores volumes entre as soluções para que a razão **R** fosse mantido num valor adequado para cada titulação. Uma grande limitação encontrada foi que o menor volume transferido, para este sistema, foi de aproximadamente 200  $\mu\text{L}$ . Isto devido ao grande volume interno da célula condutométrica (ca. 100  $\mu\text{L}$ ), a qual fazia parte da alça de amostragem. Logo, isto dificultou a execução de titulações com menores volumes de amostra e titulante.

Obviamente que outros arranjos de células condutométricas com menor volume interno poderiam ser utilizados se baseados em eletrodos de micro-tubos de aço construídos a partir das agulhas de seringas hipodérmicas. Dois destes micro-tubos poderiam ser conectados independentemente na alça de amostragem e o contato elétrico com o condutivímetro pode ser feito externamente. Apesar de existirem outros exemplos e alternativas de construção de células condutométricas para sistemas em fluxo, este não foi o objetivo do trabalho e a célula de detecção foi construída com o objetivo de fornecer solução instrumental e mecânica para que o procedimento de titulação proposto fosse aplicado nos sistemas em fluxo apresentados.

Para todos os experimentos realizados, os resultados obtidos (Tabela 3.5) apresentaram erro relativo inferior a 3 % em relação aos valores nominais das soluções de referências preparadas pela diluição da solução estoque de sulfato de

sódio. Para o sistema de fluxo empregado não foram observados problemas com entupimento das vias, mas para titulações de soluções com concentrações mais elevadas de sulfato foram obtidos desvios padrão relativos mais altos ( $RSD > 5\%$ ). Isto foi relacionado com a formação de precipitado, o qual quando presente em grande quantidade influenciava na medida de condutividade, afetando diretamente à precisão analítica. Para o sistema sob investigação, altas concentrações de titulante ou analito podem favorecer a deposição de precipitados nas paredes dos tubos e nas superfícies dos eletrodos. Contudo, deve ser evidenciada a formação do par iônico entre os íons bário e sulfato, além da precipitação e co-precipitação (SKOOG; WEST, 1971). A consequência de todos estes fenômenos atuando paralelamente e influenciando aleatoriamente na medida de condutividade adquirida é a diminuição da precisão entre as réplicas dos experimentos. Para as titulações de soluções de sulfato com concentrações inferiores a  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , problemas com ruído impediram a execução.

É importante observar neste procedimento que quanto maior for a diferença entre as concentrações de titulante e amostra, maiores serão os erros encontrados. Entretanto, estes erros podem ser minimizados pela diminuição do valor de **R**. Para equacionar este problema, o consumo total da espécie titulante deverá ser igual ao consumo total da espécie titulada em qualquer passo do procedimento. Esse consumo é igual à soma entre a quantidade de matéria da espécie titulante transferida para o recipiente da amostra na primeira transferência e a quantidade de matéria da espécie sob titulação transferida para o recipiente do titulante na segunda transferência em cada passo, desde que o ponto estequiométrico não tenha sido atingido. Logo, é possível obter uma equação para calcular o passo **N** em que o ponto estequiométrico da titulação será atingido, desde que definidas a relação entre

a máxima razão das concentrações das espécies titulante e titulada e o valor do parâmetro **R**. A depender do valor de **N** encontrado deve ser avaliada a viabilidade da execução do procedimento de titulação proposto.

O consumo total ( $W$ ) da espécie titulante é  $W = V_t \times (x \sum_{i=0}^{N-1} Ct_i + y \sum_{i=1}^N Ca_i)$ , onde  $Ct_i$  é a concentração da espécie titulante;  $Ca_i$  é a concentração da espécie titulada; e,  $x$  e  $y$  são os coeficientes estequiométricos das espécies titulante e titulada, respectivamente. Esta equação pode ser reorganizada com apenas um somatório pela expressão  $W = V_t \times (xCt_0 + \sum_{i=1}^{N-1}(xCt_i + yCa_i) + yCa_N)$ . A partir desta expressão, das Eq. 3.11 e 3.12 e assumindo que  $C_{(M^+,A)}^0$  e  $C_{(A^-,B)}^0$  são respectivamente as concentrações iniciais do titulante e da amostra ( $Ct_0$  e  $Ca_0$ ), obtemos a expressão  $W = V_t \times \{(xCt_0 + [\sum_{i=1}^{N-1}(xCt_0 + yCa_0) \times (f_i - f_p)] + yCa_N)\}$ . O termo  $(f_i - f_p)$  reescrito em função de **R** e **N** assume a forma  $(\frac{1-R}{1+R})^N$ .

Idealmente, no ponto estequiométrico, o termo  $yCa_N$  pode ser considerado desprezível e o consumo total da espécie titulante deve ser igual à quantidade de matéria inicial da espécie titulada, a que pode ser obtida por  $W' = V \times y \times Ca_0$ . Logo, ao igualar  $W$  e  $W'$  obtem-se a Eq. 3.22, a qual somente será válida para o caso onde  $Ct_0 > Ca_0$ , devido às considerações feitas para o cálculo.

$$\frac{yCa_0 - R \times xCt_0}{R \times (xCa_0 + yCt_0)} = \sum_{n=1}^{N-1} \left[ \left( \frac{1-R}{1+R} \right)^n \right] \quad (3.22)$$

O termo do lado esquerdo da igualdade da Eq. 3.22 assumirá um dado valor para cada caso específico. Logo, esta equação pode ser resolvida iterativamente para encontrar o valor de **N** correspondente ao ponto estequiométrico. Esta equação

(3.22) é útil para prever qual valor de  $R$  deve ser utilizado na titulação quando se tem grandes diferenças de concentração entre titulante e amostra desde que seja estabelecido um valor mínimo para  $N$ , de forma que a concentração da amostra possa ser calculada com uma confiabilidade desejada. Para o caso específico onde as concentrações de titulante e titulado (analito) são iguais,  $N$  tenderá a um valor infinito e o limite para o somatório da Eq. 3.22 poderá ser calculado pela razão  $\frac{(1-R)}{2R}$ . Ao assumir que um número mínimo de passos ( $N_{min}$ ) fornece a concentração com um grau adequado de confiança, é possível obter uma relação entre a razão das concentrações iniciais de titulante e amostra e o valor de  $R$  adequado para que o ponto estequiométrico seja atingido neste número de passos.

Teoricamente quanto maior o número de passos realizados maior será a confiabilidade no valor de concentração calculado. Porém, deve-se lembrar que quanto maior o número de passos, maior será, também, a incerteza associada à concentração calculada da amostra, visto que a concentração do titulante e o valor de  $R$  têm cada qual, uma incerteza associada e, esta incerteza será propagada. Desta forma, é necessário garantir que estes parâmetros possuam baixas incertezas para que não influenciem significativamente no resultado.

Não foram observados efeitos significativos nas medidas de condutância, devido à pulsação do fluxo na célula condutométrica, o que seria esperado, visto que bomba peristáltica foi empregada para a propulsão dos fluidos. Assim, o sistema de fluxo operou com vazão máxima para garantir fluxo turbulento e maior circulação das soluções. Isto aumentava a mistura das soluções e permitia um menor tempo para homogeneização e estabilização do sinal analítico.

A salinidade também foi avaliada mediante a execução de titulações com amostras sintéticas de íons sulfato nas concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> para diferentes níveis de salinidade, entre 0,1 a 1 % (m/v). Para tanto, a concentração do titulante (BaCl<sub>2</sub>) foi fixada em  $5,1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. As amostras com concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> não apresentaram resultados satisfatórios, sendo obtidos erros maiores que 50 % em relação ao valor de concentração previsto. Para as titulações das soluções de sulfato a  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, os resultados estão apresentados na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6.** Avaliação do procedimento em amostras com diferentes níveis de salinidade.

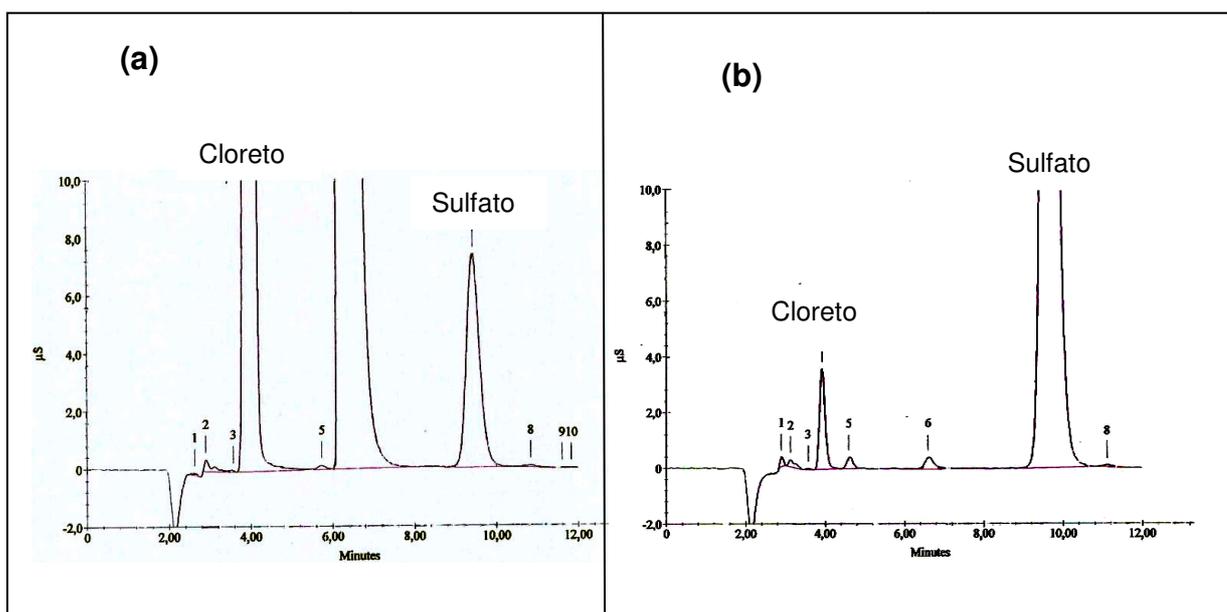
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] declarado (mol L <sup>-1</sup> )	Salinidade % (m/v)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] método proposto (mol L <sup>-1</sup> )	RSD(%)	ERRO(%)
0,0112	0,1	0,0113	3,0	0,9
0,0112	0,3	0,0115	4,3	2,7
0,0112	0,5	0,012	8,0	7,1
0,0112	1,0	ND	ND	ND

ND = Não determinado.

O aumento da concentração salina na amostra diminuiu a exatidão e a precisão do método (Tabela 3.6). Apesar de teoricamente o efeito da salinidade ser anulado nesta estratégia de titulação, foi observado que para salinidade até 0,3 % (m/v) o sistema apresentou resultados satisfatórios. Porém, acima desta concentração salina, a contribuição dos íons não reativos presentes na amostra para a medida de condutância torna-se muito maior que a contribuição da espécie de interesse (titulada), de forma que a variação na condutância pela reação (consumo da espécie titulada) foi pequena em relação à contribuição das espécies inertes, as

quais sofrem apenas diluição. Para este sistema em particular, as condutividades equivalentes das espécies interferentes avaliadas ( $K^+$  e  $Cl^-$ ) são maiores que as condutividades equivalentes de  $SO_4^{2-}$  e  $Ba^{2+}$ . Para titulações de neutralização e, em especial de ácido forte com base forte, as espécies  $H^+$  e  $OH^-$  em solução apresentam as maiores condutividades equivalentes. Então, deve-se esperar que eletrólitos inertes sejam mais influentes em titulação de sulfato com bário do que numa titulação de ácido forte com base forte.

Este sistema foi aplicado para titulação de duas amostras de água de rio e duas amostras de efluentes industriais. Os resultados foram comparados com os obtidos pela técnica de cromatografia iônica (CI). Os cromatogramas apresentados na Figura 3.7, a e b, são referentes à determinação dos ânions sulfato e cloreto, que estão presentes em maior quantidade nas amostras analisadas. A partir das análises cromatográficas foi possível observar que para as amostras de água de rio, a concentração dos íons cloreto era *ca.* 4 vezes maior que as concentrações dos íons sulfato. Assim, em uma análise preliminar, foi possível realizar as titulações condutométricas, livre do efeito da salinidade.



**Figura 3.7.** Perfis cromatográficos referente às determinações de sulfato (tempo, em minutos; condutância, em  $\mu\text{S}$ ). **(a)** Água natural. **(b)** Efluente industrial.

Foi observado que a altura dos picos referentes ao sulfato nas amostras de efluentes industriais foi muito maior que a obtida com as amostras de água de rio. Desta forma as titulações das amostras de água foram realizadas no mesmo sistema, mas as concentrações de  $\text{BaCl}_2$  (titulante) foram diferentes. Para as amostras de água de rio, uma solução  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Ba}^{2+}$  foi utilizada, enquanto que para as amostras de efluente a concentração do titulante foi de  $0,0020 \text{ mol L}^{-1}$ . Com o objetivo de diminuir a interferência dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  por estes possuírem alta condutividade equivalente em relação aos íons sulfato e bário, foram regulados, previamente, o pH das amostras para uma faixa entre 6 a 7. A Tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos para as titulações realizadas em triplicata. Os resultados obtidos foram também comparados com os valores encontrados pelo método cromatográfico.

**Tabela 3.7.** Comparação dos resultados obtidos para as titulações de amostras de sulfato com cromatografia iônica.

AMOSTRA	pH original	pH regulado	CROMATOGRAFIA		MÉTODO PROPOSTO		ERRO (%)
			IÔNICA				
			[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] (mol L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	
Efluente 1	11,05	6,70	1,35 x10 <sup>-3</sup>	0,4	1,42 x10 <sup>-3</sup>	5,8	+5,2
Efluente 2	11,05	6,38	1,35 x10 <sup>-3</sup>	0,4	1,35 x10 <sup>-3</sup>	3,2	0
Água de Rio 1	2,52	6,84	6,20 x10 <sup>-5</sup>	0,4	6,0 x10 <sup>-5</sup>	5,3	-3,3
Água de Rio 2	2,91	6,66	6,66 x10 <sup>-5</sup>	0,3	6,0 x10 <sup>-5</sup>	9,7	-11

Para a comparação entre os valores médios obtidos nos experimentos, foi aplicado o teste *t*-pareado e não foram encontradas diferenças significativas para um nível de 95 % de confiança e 3 graus de liberdade ( $t_{\text{calc}} = 0,84$ ;  $t_{\text{tab}} = 3,18$ ). Os resultados foram satisfatórios, levando-se em consideração as dificuldades inerentes à formação de precipitado. É importante ressaltar que apesar do sulfato presente nas amostras de águas de rio estarem numa faixa de concentração menor que  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a titulação foi possível. Contudo, deve ser lembrado que na avaliação com amostras sintéticas a concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  havia sido estabelecida como limite para a determinação de sulfato. Porém, o efeito de espécies concomitantes (íons inertes presentes no meio) permitiu a determinação de concentrações de sulfato em níveis menores ao anteriormente estabelecido, pois as variações na condutividade puderam ser detectadas pelo instrumento. Em outras palavras, a salinidade das amostras de água de rio deslocou a escala de condutividade para níveis levemente mais elevados, permitindo, assim, as determinações sem comprometer a precisão ou a exatidão.

Para as amostras de águas de rio, nas quais a concentração de sulfato é baixa, foram observadas dificuldades na estabilização dos sinais analíticos. Isto

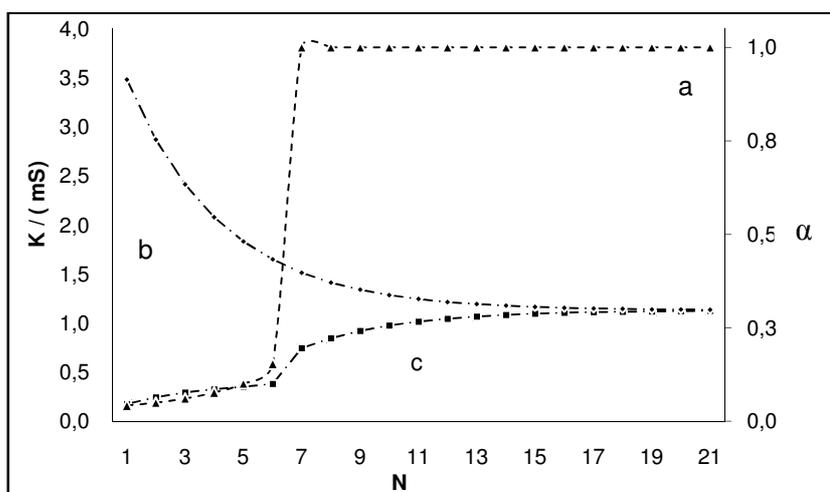
pode estar relacionado, dentre outros fatores, com a influência do equilíbrio de solubilidade e formação de par iônico.

Como discutido anteriormente, o fato desta estratégia não necessitar atingir o ponto estequiométrico da titulação, os resultados obtidos são menos influenciados pelos desvios relacionados ao equilíbrio de solubilidade quando não há excesso das espécies reagentes. Assim, tornou possível a titulação de amostras de sulfato em níveis mais baixos de concentração, como em amostras de águas naturais.

O sistema em fluxo apresentado na Figura 2.3 foi aplicado a uma titulação de neutralização (ácido fraco e base forte). Este estudo avaliou não apenas o sistema em fluxo, mas, também, o comportamento do método em sistemas onde a constante de ionização do ácido pode influenciar no perfil da titulação, levando a erros no cálculo da concentração do analito nas amostras. Na dedução da Eq. 3.16 foi considerado que as espécies reagentes estariam sempre totalmente ionizadas ou dissociadas, logo em uma primeira avaliação, esta equação não se aplica a sistemas de titulação de ácido ou base fraca. Para encontrarmos uma equação mais geral que fosse aplicável também a sistema contendo, por exemplo, um ácido fraco, seria necessário incorporar as frações ionizadas ( $\alpha$ ) nesta equação. Porém, como o titulante é uma base forte, é perfeitamente aceitável que os valores de  $\alpha$ , próximos a unidade, sejam considerados constantes e iguais a 1 para quaisquer valores de  $N$  na solução do recipiente **A** contendo excesso do titulante (NaOH). Desta forma, o problema seria simplificado ao incorporar no procedimento a influencia das frações ionizadas ( $\alpha$ ) no recipiente **B** (amostra).

A fração ionizada depende da constante ácida ( $K_a$ ), característica de cada ácido, e do pH da solução. Desta forma, para o cálculo da concentração do analito empregando a estratégia proposta, seria necessário conhecer previamente a

substância (ácido fraco) presente na amostra a ser determinada. A Figura 3.8 apresenta a simulação da titulação de ácido acético a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  com NaOH a  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ . O valor de  $R$  para esta simulação foi de  $0,15$ . A constante ácida para o ácido acético, bem como a condutividade equivalente a diluição infinita do íon acetato foram obtidas da literatura (MEITES; THOMAS, 1958; HARRIS, 1995)



**Figura 3.8.** Simulação de titulação condutométrica pelo procedimento proposto NaOH (titulante)  $0,014 \text{ mol L}^{-1}$  e HAc a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $R = V_t/V = 0,15$ . (a) Variação da fração ionizada do ácido acético (amostra), (b) Variação da condutância no recipiente do titulante (NaOH), (c) Variação da condutância do recipiente contendo amostra.

Porém, a necessidade de se conhecer a constante ácida faz com que o procedimento se torne muito específico para cada substância. Para não perder a generalidade na aplicação, partiu-se da consideração que na região do tampão do ácido fraco, tem-se uma pequena variação na fração ionizada ( $\alpha$ ) e da condutividade em função do passo  $N$  (Figura 3.8). Desta forma optou-se por trabalhar com a razão  $R$  em valores pequenos para assim tentar desprezar o efeito das frações ionizadas ( $\alpha$ ). Estas considerações viabilizaram a utilização da Eq. 3.16 e o procedimento de cálculo para a determinação da concentração do analito na amostra foi seguido

passo a passo como descrito para o procedimento em batelada. Para a situação simulada ilustrada na Figura 3.8, a concentração calculada de ácido acético (amostra), pelo procedimento foi de 0,099 mol L<sup>-1</sup>. A concentração real era de 0,100 mol L<sup>-1</sup>. Para este cálculo o procedimento foi idêntico ao descrito no processo em batelada. Neste caso simulado o erro em relação ao valor nominal da concentração foi de 1 %.

Foram realizadas titulações de amostras de vinagre e os resultados obtidos foram comparados com o método clássico. A Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos para 4 amostras de diferentes tipos de vinagre. As amostras de vinagre foram diluídas 10 vezes. A concentração de NaOH (titulante) foi de 0,013 mol L<sup>-1</sup> e o valor de R foi de 0,020.

**Tabela 3.8.** Comparação dos resultados obtidos para as titulações de amostras de vinagre em triplicatas para o método proposto e o método clássico.

AMOSTRA	MÉTODO CLASSICO		MÉTODO PROPOSTO		ERRO (%)
	[H <sup>+</sup> ]	RSD	[H <sup>+</sup> ]	RSD	
	(mol L <sup>-1</sup> )	(%)	(mol L <sup>-1</sup> )	(%)	
Vinagre 1	0,7120	0,5	0,6180	2,3	-13
Vinagre 2	0,7170	0,7	0,6205	1,2	-13
Vinagre 3	0,7388	0,8	0,6537	1,8	-12
Vinagre 4	0,7065	0,8	0,6172	1,4	-12

O erro obtido no calculo da concentração das amostras de vinagre foi muito maior que o previsto teoricamente. Foi aplicado teste *t*-pareado para os resultados obtidos. O valor de *t* calculado foi maior que o *t* crítico para um nível de 95% de confiança e 3 graus de liberdade. (*t*<sub>calc</sub> = 36,1; *t*<sub>tab</sub> = 3,18). Desta forma não foi obtida concordância entre os métodos.

Apesar do sistema em fluxo **SF2**, possuir menores dimensões que o sistema **SF1**, este apresentou maiores valores para o parâmetro **R** devido a um grande volume interno existente nas válvulas solenóide (ca. 50  $\mu$ L). Este fator foi limitante na tentativa de otimização do sistema.

A obtenção de resultados não satisfatórios não inviabiliza a aplicação do procedimento de titulação proposto em amostras de ácidos ou bases fracas. Outras estratégias de análise podem ser aplicadas durante as etapas de pré-tratamento das amostras ou no tratamento de dados com o objetivo de viabilizar a análise de ácidos fracos em amostras. Para o caso das titulações de vinagres, por exemplo, uma etapa de pré-tratamento das amostras onde uma quantidade conhecida de excesso de base forte pode ser adicionada à amostra. Após a reação completa com o ácido presente na amostra, podem ser realizadas titulações do excesso de base que não reagiu com o ácido forte de concentração conhecida. Desta forma, o problema agora é simplificado ao de uma titulação de neutralização entre ácidos e bases fortes e que podem ser realizadas através do procedimento proposto.

Deve-se lembrar que para a aplicação desta estratégia, deve-se garantir que o volume inicial da solução a ser titulada (amostra mais excesso conhecido de base forte) deve ser igual ao volume do ácido forte que neste caso seria o titulante.

Para uma aplicação mais específica, pode ser medido o pH da solução da amostra paralelamente às medidas de condutância. Isto pode ser realizado pela incorporação de um sensor de pH no recipiente contendo a amostra. Com estes valores, e conhecendo a constante ácida da espécie a ser titulada podemos calcular de forma iterativa, para cada passo **N**, os valores das frações ionizadas e das concentrações dos eletrólitos fracos para, assim, obter a concentração analítica do ácido (analito) correspondente na amostra. Porém, em

caso de medidas de pH, onde o sinal obtido pelo sensor é dependente da atividade do íon  $H^+$  em solução, devem ser realizadas as correções devido a força iônica das soluções. Para isto pode ser utilizado um modelo de coeficiente de atividade adequado a eletrólitos em solução, como o de Debye-Huckel (CASTELLAN, 2001; HARRIS, 1995).

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A estratégia de titulação por misturas recíprocas (procedimento de mistura, modelagem matemática e algoritmo de cálculo) foi aplicada com sucesso em reações de neutralização ácido forte - base forte e em sistemas de titulação de precipitação para amostras reais e sintéticas. Os sistemas em fluxo apresentados, bem como o procedimento em batelada proposto se mostraram adequados para a realização das titulações. Para as amostras de sulfato, foram obtidos resultados satisfatórios em níveis baixos de concentração quando comparados com outros sistemas de titulação condutométricos ou potenciométricos. Entretanto, a aplicação desta estratégia de titulação diretamente em sistemas com ácidos ou bases fracas não se mostrou adequado. Os sistemas em fluxo avaliados se mostraram adequados para a realização dos experimentos.

Apesar do sistema **SF2** mostrar um maior grau de automatização, dificuldades para minimizar o valor da razão R foram encontradas, devido a limitações físicas do sistema. Estas limitações podem dificultar a aplicação do procedimento a uma ampla variedade de amostras e analitos em diferentes faixas de concentrações.

Para resolver os problemas relacionados à ionização ou dissociação parcial dos eletrólitos em solução, podem ser incorporados ao procedimento etapas de pré-tratamento das amostras, simplificando o problema original, como em uma titulação de ácido forte com base forte. O uso de dois ou mais sensores de propriedades distintas (pH e condutividade, por exemplo) pode ser explorado para aumentar o número de informações, podendo ser aplicado em conjunto com ferramentas quimiométricas para a determinação da concentração de analitos que sejam eletrólitos fracos.

A finalização desta primeira etapa do trabalho abriu um leque de novas oportunidades a serem exploradas com o objetivo de aprimorar e ampliar as aplicações do procedimento descrito. Do ponto de vista teórico, podem ser incorporados ainda modelos hidrodinâmicos para prever o perfil de dispersão dos reagentes e amostra nos sistemas em fluxo. Do ponto de vista instrumental, existe a possibilidade do desenvolvimento de um sistema totalmente em fluxo, visto que os apresentados ainda fazem uso de recipientes para o armazenamento e mistura das soluções. Para isto pode ser desenvolvido sistema “*closed loops*”. Esta possibilidade aumentaria a potencialidade de miniaturização destes sistemas. Podem ser também incorporados ao procedimento ferramentas estatísticas, mas precisamente testes estatísticos, para auxiliar de forma automática o processo de tomada de decisão durante a execução dos experimentos objetivando desenvolver um sistema de titulação miniaturizado e autônomo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C. M. N. V.; ARAÚJO, M. C. U.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; REIS, B. F.; ZAGATTO, E. A. G. Precipitation Titrations Using an Automatic Titrator Based on a Multicommutated Unsegmented Flow System. *Analyst* 125, 333, 2000a.
- ALMEIDA, C. M. N. V.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; ZAGATTO, E. A. G.; ARAÚJO, M. C. U. An Automatic Titrator Based on a Multicommutated Unsegmented Flow System: Its Application to Acid–Base Titrations. *Anal. Chim. Acta* 407, 213, 2000b.
- ALMEIDA, C. M. N. V.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C. Automatic Flow Titrator Based on a Multicommutated Unsegmented Flow System for Alkalinity Monitoring in Wastewaters. *Anal. Chim. Acta* 438, 291, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19<sup>th</sup> ed., New York, 1995.
- AQUINO, E. V.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R.; JR. RAIMUNDO, I. M.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. Gran Method for End Point Anticipation in Monosegmented Flow Titration. *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 111, 2004.
- AQUINO, E. V.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C. Monosegmented Flow Titrator. *Anal. Chim. Acta* 438, 67, 2001.
- ARAÚJO, M. C. U.; SANTOS, A. V.; HONORATO, R. S.; PASQUINI, C., J. Single Standard Calibration and Data Processing in Flow Injection Titration Based on Concentration Gradients. *Autom. Chem.* 19, 157, 1997.
- BECK II, C. M. Classical Analysis: A Look at the Past, Present and Future. *Anal. Chem.* 66, 224A, 1994.
- BEZEGH, A.; FEHÉR, Z.; TOTH, K.; PUNGOR, E. Fourier Transform in Continuous Stream Titrator. *Anal. Chem.* 56, 1143, 1984.
- BISHOP, E. **Indicators**. Pergamon Press, Oxford, 1972.

- BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. Continuous Automated Buretteless Titrator With Direct Readout. ***Anal. Chem.*** 36, 1617, 1964.
- BLAEDEL, W. J.; LAESSIG, R. H. Continuous Titrations with a Tubular Mercury-EDTA Electrode. ***Anal. Chem.*** 37, 332, 1965.
- BUSH, M. T.; DENSEN, P. M. Systematic Multiple Fractional Extract Ion Procedures – Principles of Application to Separation of Organic Mixtures. ***Anal. Chem.*** 20, 121, 1948.
- CALATAYUD, J. M.; FALCÓ, P. C.; ALBERT, R. M. Flow Method for the Titration of Weak Acids or Weak Bases Using Linear Titration Plots. ***Analyst*** 112, 1063, 1987.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos Científicos – LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- CHRISTIAN, G. D.; RUZICKA, A. J.; CLARK, G. D. Split Zone Flow Injection Analysis: An Approach to Automated Dilutions. ***Anal. Chem.*** 61, 1773, 1989.
- COELHO, L. H. G.; GUTZ, I. G. R. Trace Analysis of Acids and Bases by Conductometric Titration With Multiparametric Non-Linear Regression. ***Talanta*** 69, 204, 2006.
- DA SILVA, M. C. H.; PASQUINI, C. Determination of Gaseous Species by Monosegmented Flow Systems. Volumetric Determination of Oxygen and Carbon Dioxide. ***Anal. Chim. Acta*** 349, 377, 1997.
- DASGUPTA, P. K.; TANAKA, H.; JO, K. D. Continuous On-Line True Titrations by Feedback Based Flow Ratiometry: Application to Potentiometric Acid–Base Titrations. ***Anal. Chim. Acta*** 435, 289, 2001.
- DE MORVEAU, L. B. G. ***Nouv. Mém. Acad. Dijon*** 1, 85, 1784.
- DE MORVEAU, L. B. G. ***Nouv. Mém. Acad. Dijon*** 2, 1, 1782a.
- DE MORVEAU, L. B. G. ***Nouv. Mém. Acad. Dijon*** 2, 16, 1782b.
- FLEET, B.; HO, A. Y. W. Gradient Titration-A Novel Approach to Continuous Monitoring Using Ion-Selective Electrodes. ***Anal. Chem.*** 46, 1, 1974.

- FRACASSI, J. A. S.; DO LAGO, C. L. An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis. ***Anal. Chem.*** 70, 4339, 1998.
- GAIÃO, E. N.; HONORATO, R. S.; SANTOS, S. R. B.; ARAÚJO, M. C. U. An Automated Flow-Injection Titrator for Spectrophotometric Determinations of Total Acidity in Wines, Using a Single Standard Solution and Gradient Calibration. ***Analyst*** 124, 1727, 1999.
- GAY-LUSSAC, J. L. ***Ann. Chim. Phys.*** 39, 337, 1828.
- GAY-LUSSAC, J. L. ***Ann. Chim. Phys.*** 40, 398, 1829.
- GAY-LUSSAC, J. L. **Instruction Sur L' Essai des Matières D'argent Par La Voie Humide.** Paris, 1832.
- GONÇALVES, M. L. S. S. **Métodos Instrumentais para Análise de Soluções – Análise Quantitativa.** 3ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis.** 4<sup>th</sup> ed., W. H. Freeman Company, New York, 1995.
- HILDEBRAND, J. H. Some Applications of the Hydrogen Electrode in Analysis, Research and Teaching, ***J. Am. Chem. Soc.*** 35, 847, 1913.
- HOME, F. **Experiments on Bleaching.** 1756.
- HONORATO, R. S.; ARAÚJO, M. C. U.; LIMA, R. A. C.; ZAGATTO, E. A. G.; LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. A Flow-Batch Titrator Exploiting a One-Dimensional Optimisation Algorithm for End Point Search ***Anal. Chim. Acta*** 396, 91, 1999.
- HONORATO, R. S.; CARNEIRO, J. M. T.; ZAGATTO, E. A. G. Spectrophotometric Flow-Batch Determination of Aluminum in Plant Tissues Exploiting a Feedback Mechanism. ***Anal. Chim. Acta*** 441, 309, 2001.
- HONORATO, R. S.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, R. A. C.; ARAÚJO, M. C. U. Prior Assay as an Approach to Flow Titrations. Spectrophotometric Determination of Iron in Alloys and Ores. ***Anal. Chim. Acta*** 416, 231, 2000.
- IÑÓN, F. A.; ANDRADE, F. J.; TUDINO, M. B. Mass Distribution in a Dynamic Sample Zone inside a Flow Injection Manifold: Modelling Integrated Conductimetric Profiles. ***Anal. Chim. Acta*** 477, 59, 2003.

- JOHANSSON, A. The Development of the Titration Methods: Some Historical Annotations. *Anal. Chim. Acta* 206, 97, 1988.
- KOLTHOFF, I. M.; FURMAN, N. H. **Potentiometric Titrations: A Theoretical and Practical Treatise**. 2<sup>a</sup> ed, J. Wiley & Sons, New York, 1931.
- KOLTHOFF, I. M.; FURMAN, N. H. **Volumetric Analysis Theoretical Principles**. v. 2, Wiley & Sons, London, 1928.
- KORN, M.; GOUVEIA, L. F. B. P.; OLIVEIRA, E.; REIS, B. F. Binary Search in Flow Titration Employing Photometric End-Point. *Anal. Chim. Acta* 313, 177, 1995.
- KRONKA, E. A. M. .; REIS B. F.; KORN M.; BERGAMIN-FILHO, H. Multicommutation in Flow Analysis. Part 5: Binary Sampling for Sequential Spectrophotometric Determination of Ammonium and Phosphate in Plant Digests. *Anal. Chim. Acta* 334, 287, 1996.
- KÜSTER, F. W. M.; GRÜTERS, M. Determination of the Neutralisation Point by Conductivity Measurement. *Z. Anorg. Chem.* 35, 454, 1903.
- LAVOISIER, A. L. **Traité Élémentaire de Chimie**. Paris, 101, 1789.
- LENGHOR, N.; JAKMUNEE, J.; VILEN, M.; SARA, R.; CHRISTIAN, G. D.; GRUDPAN, K. Sequential Injection Redox or Acid–Base Titration for Determination of Ascorbic Acid or Acetic Acid. *Talanta* 58, 1139, 2002.
- LEWIS, W. **Experiments and Observations on American Potashes**. London, 1767.
- LINGANE, J. J. Automatic Potentiometric Titrations. *Anal. Chem.* 20, 285, 1948.
- LUCK, E. *Z. Anal. Chem.* 16, 332, 1877.
- LUNGE, G. *Ber.* 1878, 11, 1944.
- MARTELLI, P. B.; REIS B. F.; KRONKA, E. A. M.; BERGAMIN-FILHO, H.; KORN, M.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C.; ARAÚJO, A. N. Multicommutation in Flow Analysis. Part 2. Binary Sampling for Spectrophotometric Determination of Nickel, Iron and Chromium in Steel Alloys. *Anal. Chim. Acta* 308, 397, 1995.

- MARTELLI, P. B.; REIS, B. F.; KORN, M.; LIMA, J. L. F. C. Automatic Potentiometric Titration in Monosegmented Flow System Exploiting Binary Search. *Anal. Chim. Acta* 387,165, 1999.
- MEDEIROS, E. P.; NASCIMENTO, E. C. L.; MEDEIROS, A. C. D.; VERAS-NETO, J. G.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U. Multicommutated Generation of Concentration Gradients in a Flow-Batch System for Metronidazole Spectrophotometric Determination in Drugs. *Anal. Chim. Acta* 511, 113, 2004.
- MEITES, L.; THOMAS, H. C.; BAUMANN, R. P. **Advanced Analytical Chemistry**. McGraw-Hill, New York, 1958.
- MIOSHI, R. N.; DO LAGO, C. L. An Equilibrium Simulator for Multiphase Equilibria Based on the Extent of Reaction and Newton-Raphson Method with Globally Convergent Strategy (SEQEx2). *Anal. Chim. Acta* 334, 271, 1996.
- MOHR, F., **Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titrimethode**. Vieweg, Braunschweig, 1855.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V., **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. Edgard Blücher, 2<sup>a</sup> ed., 1972.
- NAGY, G.; LENGYEL, Z.; FEHÉR, Z.; TOTH, K.; PUNGOR, E. A Novel Titration Technique for the Analysis of Streamed Samples - The Triangle-Programmed Titration Technique-Part 4. Automatic Evaluation of the Titration Curves obtained with Linear Signal Detectors. *Anal. Chim. Acta* 101, 261, 1978.
- NAGY, G.; TOTH, K.; PUNGOR, E. Novel Programmed Coulometric Titration Technique Chloride Determination in Streaming Solutions. *Anal. Chem.* 47, 1460, 1975.
- OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. v. 3, LTC, Rio de Janeiro, 1982.
- OSTWALD, W. **Die Wissenschaftliche Grundlagen der Analytischen Chemie**. 1894.
- PAIM, A. P. S.; ALMEIDA, C. M. N. V.; REIS, B. F.; LAPA, R. A. S.; ZAGATTO, E. A. G.; LIMA, J. L. F. C. Automatic Potentiometric Flow Titration Procedure for Ascorbic Acid Determination in Pharmaceutical Formulations. *J. Pharm. Biom. Anal.* 28, 1221, 2002.

- PETERS, D. G.; HAYES, J. M.; HIEFTJE G. M. **Chemical Separation and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry**, Saunders, Toronto, 1974.
- PFAFF, J. D.; BROCKHOFF, C. A.; O'DELL, J. W. **The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography**. Method 300.0<sup>A</sup>. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Lab., Cincinnati, Ohio, 1994.
- RABIN, S.; STILLIAN, J.; BARRETO, V.; FRIEDMAN K.; TOOFAN M.; J. New Membrane-Based Electrolytic Suppressor Device for Suppressed Conductivity Detection in Ion Chromatography. **J. Chrom. A** 640, 97, 1993.
- RAMSING, A. U.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. The Principles and Theory of High-Speed Titrations by Flow Injection Analysis. **Anal. Chim. Acta** 129, 1, 1981.
- ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Flow Analysis Strategies to Greener Analytical Chemistry. An Overview. **Green Chem.** 3, 216, 2001.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; MOSBAEK, H. Flow Injection Analysis : Part IX. A New Approach to Continuous Flow Titrations. **Anal. Chim. Acta** 92, 235, 1977.
- SALM, E. **Z. Phys. Chem.** 35, 847, 1913.
- SANDELL, E. B.; WEST, T. S. Recommended Nomenclature for Titrimetric Analysis. **Pure Appl. Chem.** 18, 429, 1969.
- SCHEIBEL, E. G. Calculation of Liquid-Liquid Extraction Process. **Ind. Chem. Eng.** 46, 1, 1954.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M., **Principles of Instrumental Analysis**, Holt Reinhart, New York, 1971.
- SMALL, H., STEVENS, T.; BAUMAN, W. Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. **Anal. Chem.** 47, 1801, 1975.
- STEPHEN, W. I. Historical Survey of the Uses of Organic Compounds as Reagents in Analytical Chemistry. **Analyst** 102, 1220, 1977.

- STEPHEN, W. I. Some Historical Landmarks in Analytical Chemistry. *Anal. Proc.* 17, 73, 1980.
- STEWART, K. K.; ROSENFELD, A. G. Exponential Dilution Chambers for Scale Expansion in Flow Injection Analysis. *Anal. Chem.* 54, 2368, 1982
- STROBEL, H. A.; HEINEMAN, W. R. **Chemical Instrumentation. A Systematic Approach**, 3<sup>a</sup>. Ed., Wiley & Sons, New York, 1989
- STROUTS, C. R. N.; GILFILLAN, J. H., WILSON, H. N. **Analytical Chemistry – The Working Tools**, v. 2, Oxford – Clarendon Press, New York, 1955.
- SZABADVÁRY, F. **History of Analytical Chemistry**, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- TANAKA, H.; TACHIBANA, T.; ODA, R.; DASGUPTA, P. K. Determination of Acid Dissociation Constants Based on Continuous Titration by Feedback-Based Flow Ratiometry. *Talanta* 64, 1169, 2004.
- TERRA, J.; ROSSI, A. V. Sobre o Desenvolvimento da Análise Volumétrica e Algumas Aplicações Atuais. *Quim. Nova* 28, 166, 2005.
- VALCÁRCEL, M.; LUQUE DE CASTRO, M.D. **Flow-Injection Analysis: Principles and Applications**, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- VARTERESSIAN, K. A.; FENSKE, M. R. Liquid-Liquid Extraction – Exact Quantitative Relations. *Ind. Chem. Eng.* 28, 11, 1936.
- VIEIRA, J. A.; RAIMUNDO JR., I. M.; REIS, B. F.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. Monosegmented Flow Potentiometric Titration for the Determination of Chloride in Milk and Wine. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 259, 2003.
- ZIEGEL, H. Automatische Titrationsen. *Z. Anal. Chem.* 53, 755, 1914.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)