

SISTEMA GRAVITACIONAL DE ALIMENTAÇÃO DE LÍQUIDOS COM VAZÃO CONSTANTE PARA USO EM ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.

João Carlos de Andrade, Mônica Ferreira e Nivaldo Baccan

Instituto de Química, UNICAMP;
CP 6154; 13.100 – Campinas (SP).

ABSTRACT

The performance of a small volume constant flow gravity device, was tested for use in Flow Injection Analysis (FIA). This feed device, based on the mounting known as a Mariotte Flask, was tested with FIA titrations of high Dispersion Coefficient ($D > 10$). Under the experimental conditions used, this FIA procedure can easily be adapted to use in a teaching laboratory coupled to a low-cost LED colorimeter.

The generation of gradient concentrations was done using either a mixing chamber ($V = 0.73$ ml) or glass or polyethylene tubes of variable length and internal diameter. The procedure was tested using a classical FIA assay of acidity in some commercial liquids. The results are compared to those obtained using a peristaltic pump.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas de alimentação de líquidos são muito usados em laboratório, principalmente para cromatografia líquida. Estes sistemas podem ser constituídos com base em deslocamento forçado do fluido (ex.: bomba peristáltica), ou por vazão restrita (ex.: força gravitacional)¹⁻⁴. Dentre os sistemas de alimentação gravitacional, o método mais simples e eficiente de se manter constante a vazão do líquido é através do estabelecimento de uma linha isobárica no sistema, introduzindo-se um tubo de vidro de pequeno diâmetro interno no interior do líquido contido no reservatório. Esta montagem, conhecida como Frasco de Mariotte, é contudo pouco utilizada.

Considerando-se que a técnica de Análise por Injeção em Fluxo, (AIF)^{5,6} requer, via de regra, vazões de apenas alguns mililitros por minuto, que esta técnica não é operada sob alta pressão e considerando-se ainda o alto custo das bombas peristálticas e dos tubos de bombeamento, resolveu-se estudar o comportamento e a viabilidade de uso do Frasco de Mariotte como sistema alternativo de alimentação em Análise por Injeção em Fluxo. O sistema construído foi testado em experimentos envolvendo titulação fotométrica ácido-base em fluxo contínuo e os resultados foram comparados com os obtidos com bomba peristáltica, de acordo com Ruzicka et alii^{5,7,8}.

A partir destes resultados sugeriu-se um procedimento simples para a determinação da acidez total em produtos comerciais, usando a titulação em AIF. O uso do Frasco de Mariotte acoplado a um fotômetro de baixo custo⁹ torna

bastante atrativa a aplicação desta metodologia em laboratórios de ensino.

PARTE EXPERIMENTAL

O sistema gravitacional de alimentação de líquidos construído é mostrado na Figura 1. A existência da linha isobárica permite a construção de frascos com uma forma alongada e de pequeno diâmetro interno, adequados para conter pequenos volumes (ex: 50 ml), sem necessidade de se usar procedimentos para contornar os inconvenientes do sistema de alimentação gravitacional simples, tais como a constante variação da altura do frasco, o uso de frascos com grandes diâmetros, etc.

As medidas de vazão foram feitas pesando-se a massa de água liberada pelo sistema em um tempo fixo de 120 segundos, com escoamento livre por toda a linha (tubo de polietileno CPF referência 90: $\phi_1 = 0,8$ mm; $l = 200$ cm).

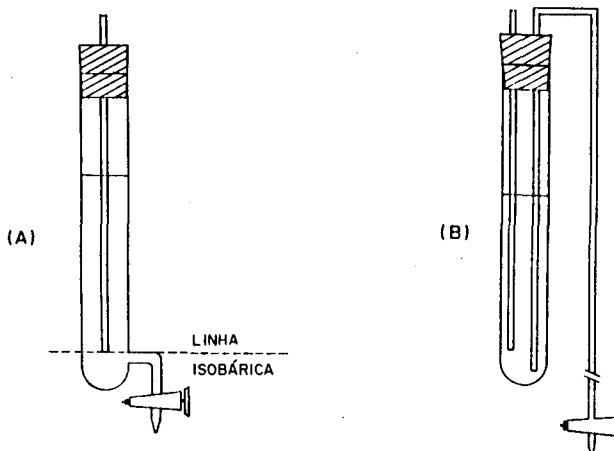


Fig. 1 Forma alongada do Frasco de Mariotte, usado como sistema de alimentação em Análise por Injeção em Fluxo, AIF.
(A): Modelo utilizado neste trabalho
(B): Modelo alternativo.

A montagem mostrada na Figura 2 descreve o sistema de Análise por Injeção em Fluxo para titulação em linha única utilizada para testar o comportamento do sistema de alimentação gravitacional tipo Frasco de Mariotte. As titulações foram feitas alimentando-se continuamente a câmara de mistura com uma solução $1,00 \times 10^{-3}$ M de Hidróxido de Sódio, contendo cerca de $1 \times 10^{-3}\%$ de Azul de Bromotimol ou Fenolftaleína^{7,8}, injetando-se 60 μ l de soluções de

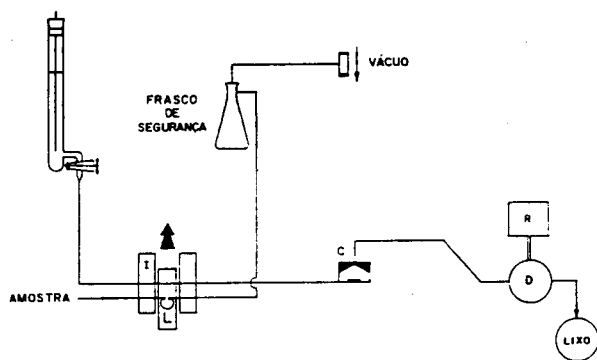


Fig. 2 Montagem para titulações em AIF (linha única), usando alimentação gravitacional (Frasco de Mariotte). I: Injetor¹¹; L: Amostrador (Loop) de 60 µl; C: Câmara de Gradiente; D: Detetor; R: Registrador.

ácido clorídrico de concentrações variáveis ($8,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $1,00 \times 10^{-1} \text{ M}$) na linha do carregador (NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, contendo o indicador). As soluções diluídas de NaOH e de HCl foram preparadas por diluição de soluções estoque $0,1000 \text{ M}$ padronizadas¹⁰. As injeções foram feitas através de um injetor tipo proporcional¹¹.

A reprodução das condições experimentais usadas por Ruzicka et al^{7,8} foi feita com uma bomba peristáltica Milan P-200 e tubos de bombeamento Technicon e os resultados foram comparados com os obtidos com o Frasco de Mariotte.

As medidas de absorção de luz foram feitas em um espectrofotômetro Zeiss PM2A em 656 nm quando Azul de Bromotimol era empregado como indicador ou em 560 nm quando se usava Fenolftaleína. Estas medidas foram realizadas em uma cela de fluxo Zeiss de $80 \mu\text{l}$ de capacidade, com um caminho óptico de 10 mm , mas poderão ser também efetuadas em celas construídas em acrílico e vidro⁹.

Os comprimentos de onda utilizados não correspondem ao máximo de absorção dos indicadores (Azul de Bromotimol: 620 nm ^{7,8}; Fenolftaleína: 555 nm , para o cromóforo de cor rosa¹²), mas como em titulação AIF a concentração da espécie de interesse não está relacionada com a altura do pico e sim com o chamado tempo de equivalência, Δt_{eq} ^{7,8}, este procedimento não interferirá nas medidas e permitirá que estas experiências possam ser reproduzidas em um fotômetro de baixo custo, que usam Diodo Emissor de Luz (do inglês: Light Emitting Diode, LED) como fonte luminosa^{9,13}. Pasquini et al⁹ descrevem uma montagem simples e operacional, onde se usa um LED bicolor (vermelho/verde) e um fotorresistor de sulfoseleneto de cádmio como detector (do inglês: Light Dependent Resistor, LDR). Dada a necessidade de comparação de resultados entre o espectrofotômetro e o fotômetro⁹, obtiveram-se preliminarmente os espectros de emissão destes dispositivos (LED), para se localizar precisamente os máximos de emissão. Verificou-se que a emissão do LED vermelho tem λ_{max} em 656 nm e que a emissão no verde tem máximos em 560 e 565 nm . Todos os registros foram feitos em um registrador potenciométrico Metrohm, modelo E478.

A dispersão do sistema AIF nas titulações em fluxo contínuo foi gerada através de uma câmara de mistura (também chamada câmara de gradiente) de $0,73 \text{ ml}$ de volume, cons-

truída em vidro e com agitação magnética ou através de tubos abertos de diferentes comprimentos e diâmetros internos. Os tubos rígidos (vidro) foram mantidos na vertical, com a base o mais próximo possível da bancada, e os tubos não rígidos (polietileno), foram enrolados em um suporte de 1 cm de diâmetro. Em ambos os casos as saídas foram colocadas o mais próximo possível da entrada da cela de fluxo. O registro típico de titulações ácido-base realizadas sob estas condições experimentais é mostrado na Figura 3.

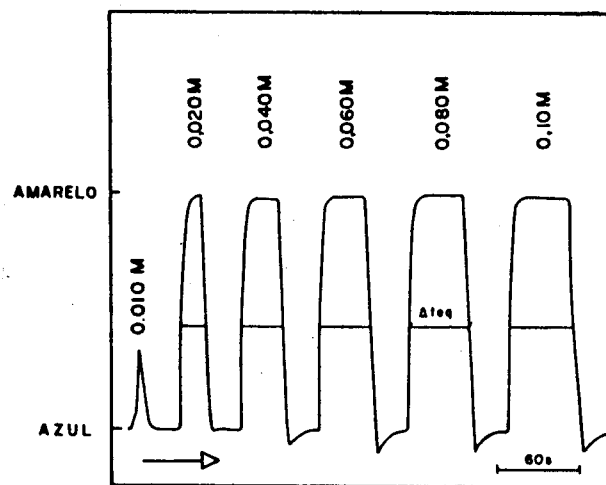


Fig. 3 Registro de uma titulação ácido-base, usando Câmara de Mistura, Fotômetro⁹ e o Sistema de Alimentação Gravitacional (Frasco de Mariotte). Vazão: $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; Indicador: Azul de Bromotimol ($1 \times 10^{-3} \%$) contido na solução de NaOH $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ (carregador); Δt_{eq} : intervalo de tempo (tempo de equivalência).

As comparações dos resultados obtidos foram feitas observando-se o comportamento das curvas $-\log C_A^O$ contra o tempo, Δt_{eq} , em segundos, de acordo com a equação geral⁵⁻⁸.

$$\Delta t_{eq} = (V/f) \cdot \ln 10 \cdot \log(C_A^O/C_B \cdot n)$$

onde $\Delta t_{eq} = t_2 - t_1 =$ tempo de equivalência [parâmetro analítico(s)],

$V =$ volume da câmara de gradiente (ml)

$f =$ vazão do carregador ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

$C_A^O =$ concentração original da amostra injetada (M)

$C_B =$ concentração do carregador (M), e

$n =$ fator estequiométrico relacionado com a reação química genérica $A + nB \rightleftharpoons AB_n$

Esta equação é válida para titulações AIF em linha única ou em dois canais com vazões idênticas⁷. Apesar de esta equação matemática representar a equação de uma reta, deduzida para o caso ideal de uma câmara de mistura, na prática podem-se observar desvios da linearidade em concentrações de amostra muito altas e muito baixas, porque o gradiente de concentração gerado não é puramente exponencial, mesmo quando gerados com a câmara de mistura⁷. Esta mesma equação matemática pode ser aplicada aos tubos de gradiente, nas mesmas condições experimentais usadas para a câmara de mistura, mas os desvios da linearidade serão maiores

porque nestes casos a mistura não é tão eficiente quanto a obtida com a câmara de mistura. Tubos abertos podem ser usados eficientemente para a geração do gradiente de concentração nas titulações AIF de alta velocidade¹⁴, mas sob condições experimentais diferentes das usadas neste trabalho.

A partir das observações feitas através dos resultados experimentais colhidos, desenvolveu-se um procedimento simples para a determinação do teor total de ácido em vinagres e vinhos, que pode ser estendido a outros produtos comerciais.

Como a acidez destes líquidos comerciais pode ser proveniente de uma mistura de ácidos e como a titulação espectrofotométrica direta em AIF de ácidos fracos pode gerar uma certa imprecisão nos resultados (a formação de tampão impede a variação abrupta da cor do indicador, resultando em medidas menos precisas do Δt_{eq}), resolveu-se adotar um procedimento alternativo que envolve a titulação indireta da concentração hidrogeniônica do meio, determinando-se o excesso de base forte adicionada previamente às amostras. Tal procedimento elimina a necessidade do uso de outros procedimentos e/ou dispositivos mais complicados para a determinação precisa do Δt_{eq} , além de possibilitar uma maior sensibilidade ao método. O preparo das amostras foi feito como descrito na Tabela 1.

As curvas de calibração ($-\log C_A^O$ vs Δt_{eq}) para as determinações indiretas de acidez total dos líquidos analisados foram obtidas injetando-se 60 μ l de soluções de NaOH de concentrações variáveis ($2,00 \times 10^{-2}$ M a $9,00 \times 10^{-2}$ M) em uma linha AIF alimentada com uma solução $5,00 \times 10^{-4}$ M de HCl contendo Fenolftaleína (1×10^{-3} %), considerando-se a equação matemática mencionada acima, quando $n = 1$. O comportamento dos três tipos de câmara de dispersão (câmara de mistura, tubo de vidro e tubo de polietileno enrolado) foram testados, todos sob as mesmas condições experimentais. As curvas de calibração para os três casos são mostradas na Figura 4.

TABELA I

Condições experimentais usadas no preparo das amostras.

Amostra	V(ml)	V _b (ml)	V _f (ml)
Vinagre	5,00	10,00	100
Vinho Branco	25,00	4,00	50

V = Volume de amostra

V_b = Volume de NaOH 0,9783M

V_f = Volume final da solução.

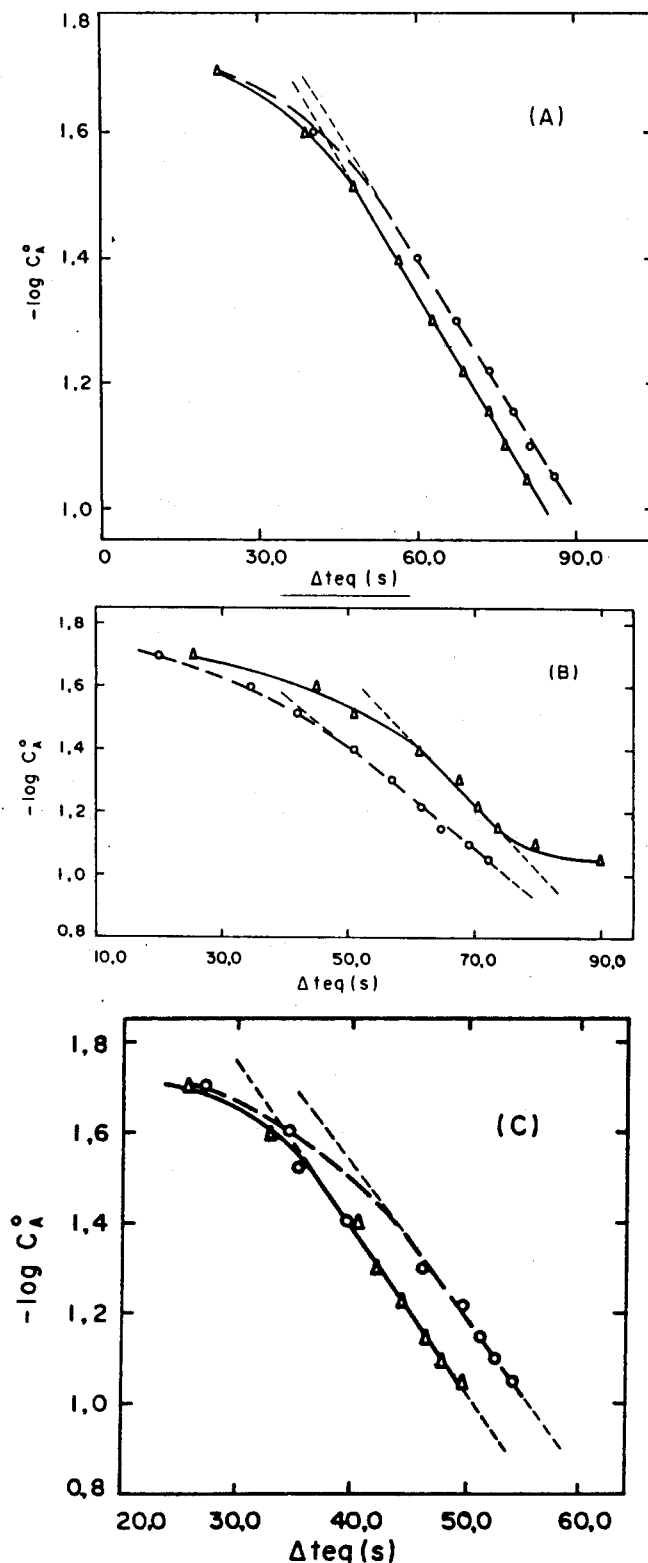


Fig. 4 Curvas de calibração para as determinações indiretas da acidez total em produtos comerciais. Amostras: soluções de NaOH; Carregador: solução $5,00 \times 10^{-4}$ M de HCl, contendo Fenolftaleína (1×10^{-3} %) como indicador; Detetor: Fotômetro; Vazão: $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

(A): Usando Câmara de Mistura ($V = 0,73 \text{ ml}$)

(B): Usando Tubo de Vidro ($\ell = 10,0 \text{ cm}$ e $\phi_1 = 3,0 \text{ mm}$)

(C): Usando Tubo de Polietileno enrolado em um suporte de $\phi = 1 \text{ cm}$ ($\ell = 40,0 \text{ cm}$ e $\phi_1 = 2,0 \text{ mm}$)

o e Δ indicam os resultados obtidos com bomba peristáltica e com o sistema gravitacional, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De um modo geral, a resistência da linha à vazão de um líquido não se constitui em um problema quando o fluido é bombeado por deslocamento forçado, mas pode ser relevante quando se usa dispositivos baseados na ação da gravidade.

Observou-se entretanto que o sistema de alimentação gravitacional do tipo Frasco de Mariotte, nas condições experimentais descritas, apresenta um desempenho bastante satisfatório para uso em Análise por Injeção em Fluxo, mesmo operando com uma linha de conexão (do frasco ao injetor) de operação (do injetor ao lixo) com alguma resistência à vazão (tubos longos e de pequeno diâmetro interno). No presente caso, usando-se uma linha de conexão de 200 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno e queda livre, pode-se controlar a vazão do líquido com boa precisão, modificando-se a linha isobárica por variação da altura do frasco (Figura 5; ajuste "grosseiro"), ou por deslocamento do tubo de vidro interno (Figura 6; ajuste "fino"). Na localidade de Campinas, para uma variação de altura entre a linha isobárica e a extremidade do tubo de conexão de $(1,0 \pm 0,1)$ m, encontrou-se uma vazão de $(2,81 \pm 0,04)$ ml \cdot min $^{-1}$, calculada a partir de dez medidas experimentais independentes, a $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. Constatou-se também a independência da vazão com a altura da coluna de líquido acima das linhas isobáricas localizadas a 60, 100, 140 e 180 cm da extremidade de saída do líquido do tubo de conexão (Figura 5).

O sistema de alimentação gravitacional tipo Frasco de Mariotte, além de manter a vazão precisa e constante, é isento de pulsações. Teoricamente as vazões de sistemas de queda livre podem ser ajustadas desde que a resistência total da linha (linha de conexão mais a linha de operação) seja menor que a força exercida pela coluna de líquido. Entretanto, este inconveniente pode ser contornado colocando-se os frascos a uma altura relativamente grande (ex: 2,0 m) e regulando-se a vazão total com uma válvula de agu-

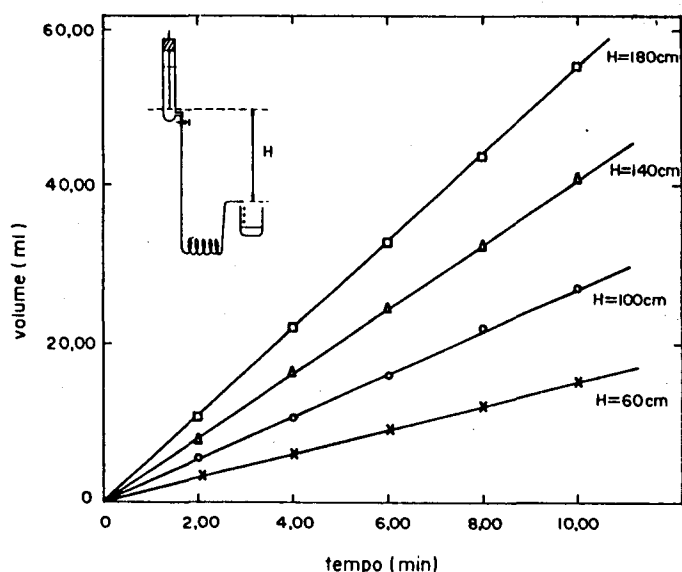


Fig. 5 Variação do volume de líquido liberado pelo sistema gravitacional em função do tempo. H é a variação da altura entre a linha isobárica e a extremidade do tubo de conexão. Coeficiente de Correlação: $r = 0,9999$, para todas as retas.

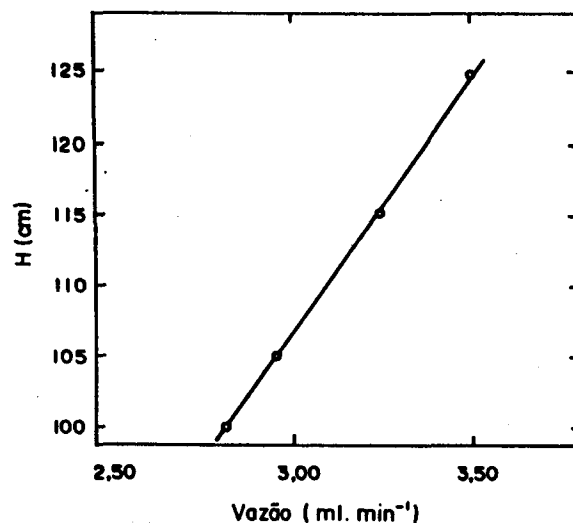


Fig. 6 Variação da vazão em função da altura, H, por deslocamento do tubo interno do Frasco de Mariotte. Coeficiente de Correlação, $r = 0,9999$. H tem o mesmo significado descrito na figura 5.

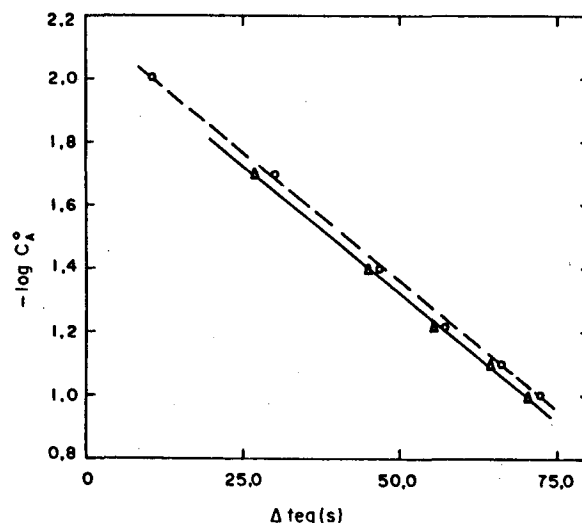


Fig. 7 O comportamento do sistema gravitacional (Frasco de Mariotte) comparado com o da bomba peristáltica. Titulação AIF em linha única de HCl com NaOH $1,00 \times 10^{-3}$ M contendo Azul de Bromotimol ($1 \times 10^{-3}\%$) como indicador, usando Fotômetro⁹ e Câmara de Mistura. Vazão: $2,2$ ml \cdot min $^{-1}$. Os resultados são comparáveis com os da referência 8. o e Δ indicam resultados obtidos com bomba peristáltica e com o Frasco de Mariotte, respectivamente.

lha, construída em Teflon ou Nylon. O maior inconveniente que se pode ter seria o procedimento de carga e recarga do sistema, mas isto não é tão significativo ao se considerar o seu custo.

O desempenho deste sistema gravitacional foi comparado com o da bomba peristáltica em titulações de gradiente através da técnica de Análise por Injeção em Fluxo (AIF)^{5,7,8}. Nas condições experimentais descritas, o sistema AIF é operado com altos valores de Coeficiente de Dispersão ($D > 10$)^{5,6} e com tempo de residência relativamente elevado (30-90 s). A pequena variação (constante) observada na Figura 7, que compara especificamente o compor-

tamento da bomba peristáltica com o do sistema gravitacional, foi atribuída a uma possível diferença na vazão da bomba com relação ao Frasco de Mariotte, pois aquela não foi medida com o mesmo rigor que a do sistema gravitacional.

Por outro lado, como a variável relacionada com a con-

centração é o tempo, pode-se facilmente comparar os resultados obtidos através de aparelhos de diferentes qualidades, tal como um espectrofotômetro e um fotômetro simples de baixo custo^{9,13,15,16}. A figura 8 demonstra que a qualidade dos resultados praticamente independe da qualidade de instrumentação e do indicador utilizados.

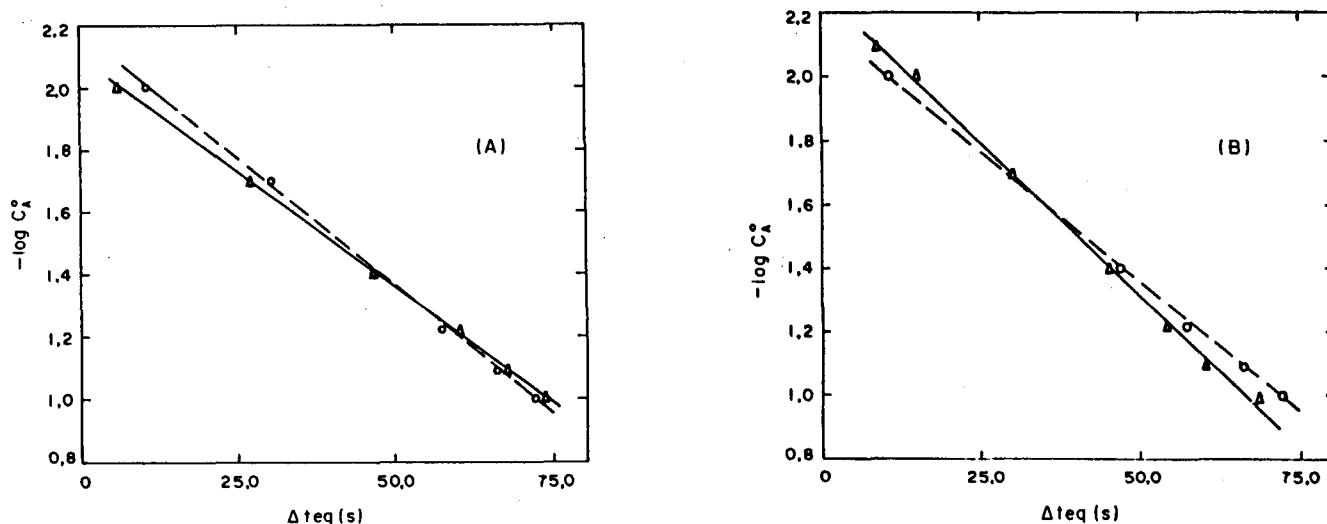


Fig. 8 Titulação AIF em linha única de HCl com NaOH $1,00 \times 10^{-3} M$, usando bomba peristáltica e câmara de mistura. Vazão: $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

(A): o e Δ são resultados obtidos com o fotômetro⁹ e com o espectrofotômetro ($\lambda = 656 \text{ nm}$), respectivamente.
 (B): o e Δ são resultados obtidos com Azul de Bromotimol e Fenolftaleína, respectivamente, usando o fotômetro⁹ como detector. Os indicadores estão contidos no carregador. Concentração dos Indicadores: $1 \times 10^{-3} \%$.

TABELA II

Avaliação do comportamento dos tubos como geradores de gradiente de concentração em titulações AIF em linha única. Vazão do carregador (NaOH + indicador): $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; Detetor: Fotômetro⁹; LED: Vermelho ($\lambda = 656 \text{ nm}$); Indicador: Azul de Bromotimol, $1 \times 10^{-3} \%$.

Dimensões		Intervalo das curvas analiticamente útil (parte reta) (**)			
ϕ_i (mm)	l (cm)	Bomba Peristáltica		Sistema Gravitacional	
		$-\log C$	$\Delta t_{eq}(s)$	$-\log C$	$\Delta t_{eq}(s)$
A: TUBOS DE VIDRO					
2,0	20,0	(*)	(*)	2,10–1,00	10–55
3,0	3,0	1,60–1,00	20–39	(*)	(*)
3,0	6,0	1,60–1,00	25–53	1,40–1,00	25–45
3,0	10,0	2,10–1,20	20–48	1,50–1,00	30–55
3,0	12,0	1,55–1,00	33–78	1,40–1,00	33–63
4,0	10,0	1,35–1,00	45–78	1,40–1,00	30–63
5,0	6,0	(*)	(*)	(*)	(*)
B: TUBOS DE POLIETILENO ENROLADOS ($\phi = 1 \text{ cm}$)					
1,8	30,0	2,10–1,10	19–33	2,00–1,00	20–34
2,0	40,0	1,50–1,20	37–42	1,50–1,10	34–40
2,0	50,0	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) Não se obteve intervalo de reta nas curvas levantadas.

(**) Usando a equação $\Delta t_{eq} = (V/f) \cdot \ln 10 \cdot \log(C_A^0/C_B \cdot n)$

Assim, o emprego de fotômetros de baixo custo facilita a introdução deste tipo de experiências em laboratório de ensino. Ainda mais, no caso específico das titulações AIF, não há necessidade de calibração prévia do aparelho e/ou a transformação de escalas de Voltagem, Transmitância ou Altura de Pico em Absorbância, porquanto o parâmetro medido, Δt_{eq} , não depende prioritariamente destas variáveis. Isto permite, pois, uma leitura direta dos resultados.

Apesar de não serem tão eficientes quanto a câmara de mistura, sob as condições experimentais descritas neste trabalho, tubos abertos também podem gerar o gradiente de concentração necessário para se efetuar as titulações AIF^{6,7,14}. Tubos de várias dimensões foram testados e os resultados agrupados na Tabela 2. O intervalo analiticamente útil das curvas obtidas (parte reta das curvas $-\log C_A^0$ vs Δt_{eq}) é um pouco mais restrito quando a alimentação de líquido é feita através do sistema gravitacional, mas as diferenças não são tão marcantes, ainda mais considerando-se o custo de aparelhagem convencional. Sob as condições experimentais empregadas, o comportamento dos tubos de polietileno praticamente independe do sistema de alimentação utilizado, mas a precisão dos resultados é menor (valores de Δt_{eq} mais reduzidos).

A partir destas observações determinou-se a acidez total de alguns líquidos comerciais, através do procedimento descrito na parte experimental. Os teores de acidez foram encontrados através das curvas de calibração mostradas na Figura 4 (Tabela 3). Os resultados são os mesmos para qualquer câmara de gradiente (câmara de mistura ou tubos), usando tanto a bomba peristáltica como o Frasco de Mariotte.

TABELA III

Determinação do teor total de ácidos em alguns líquidos comerciais, usando titulação AIF em linha única.

Vazão do Carregador (HCl $5,50 \times 10^{-4} M$ + Fenolftaleína $1 \times 10^{-3} \%$): Vazão: $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; Detetor = Fotômetro⁹ (LED verde)

Amostra	Teor (%)		Referência
	Encontrado	Usual	
Vinagre de Vinho Branco* Marca: Castelo	4,2 (em ác. acético)	3,5–8,0	17
Vinagre de Vinho Tinto* Marca: Castelo	4,2 (em ác. acético)	3,5–8,0	17
Vinho Branco Marca: Wein Zeller	0,8 (em ác. tartárico)	0,4–0,9	18

* Valor declarado (rótulo) = 4,2%.

Valor obtido por titulação ácido-base convencional = 4,3% (ref. 17).

Bibliografia

- M. van Swaay e R.F. Lolley, J. Chem. Ed., 42, 381 (1965)
- C.P. Brockett, J. Chem. Ed., 43, 210 (1966).
- G.E. Knudson e D. Langhus, J. Chem. Ed., 48, 613 (1971).
- P.G. McCormick, J. Chem. Ed., 51, 15 (1974).
- J. Ruzicka e E.H. Hansen, "Flow Injection Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1981.
- M. Valcarcel Cases e M.D. Luque de Castro, "Análisis por Inyección en Flujo", Universidad de Córdoba, Córdoba, 1984.
- J. Ruzicka, E.H. Hansen e H. Mosbaek, Anal. Chim. Acta, 92, 235 (1977).
- E.H. Hansen e J. Ruzicka, J. Chem. Ed., 56, 677 (1979).
- C. Pasquini e I.M. Raimundo Jr., Química Nova, 7, 24 (1984).
- N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, "Química Analítica Quantitativa Elemental", Editora Edgard Blücker/Editora da Unicamp, 2ª edição, p.177, 1985.
- B.F. Reis, E.A.G. Zagatto, A.O. Jacintho, F.J. Krug e H. Bergamin Fº, Anal. Chim. Acta, 119, 305 (1980).
- G. Wittke, J. Chem. Ed., 60, 239 (1983).
- W.W. Wendlandt, J. Chem. Ed., 53, 134 (1976).
- A.U. Ransing, J. Ruzicka e E.H. Hansen, Anal. Chim. Acta, 129, 1 (1981).
- D. Betteridge, Fresenius Z. Anal. Chem., 312, 441 (1982).
- S.A. McClintock, J.R. Weber e W.C. Purdy, J. Chem. Ed., 62, 5 (1985).
- Referência 10, p. 218.
- M.A. Amerine e C.S. Ough, "Methods for Analysis of Must and Wines", John Wiley and Sons, New York, p. 46, 1980.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem as sugestões do Engº Antônio C. de Andrade (UFMG) e a gentileza do Prof. Dr. Célio Pasquini (UNICAMP) em ler o manuscrito. Mônica Ferreira agradece ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica recebida. Parte deste trabalho foi apresentado no 3º Encontro Nacional de Química Analítica (Resumo II.15).