

Edgard Moreira Ganzarolli, Arilson Lehmkuhl, Roldão Rosevelt R. de Queiróz e Ivan Gonçalves de Souza  
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 11/11/97; aceito em 14/5/98

**AUTOMATED POTENTIOMETRIC TITRATOR BASED IN MONOSEGMENTED FLOW SYSTEM.**  
A new automated system for acid-base flow titrations is proposed. In the operation mode, several sample to titrant volumetric ratios are injected in an air segmented plug. Five three way solenoid valves and three acrylic junctions, assembled in a hydrodynamic injection system, were accountable for the monosegmented reagents plug formation. A turbulent flow reactor was used for a perfect mix of reagents in the plug. The detector system employed a glass combined electrode fitted in an acrylic holder. Titrations of hydrochloric, nitric and acetic acids, in several concentrations, were performed with standard sodium hydroxide, for evaluation of the efficiency of the system. The relative standard deviation of the determinations was about  $\pm 0,5\%$  and each titration was carried out in 3-4 minutes. A Quick BASIC 4.5<sup>®</sup> program was developed for the titrator control.

**Keywords:** automation; potentiometric titrations; flow analysis.

## INTRODUÇÃO

Uma das primeiras propostas visando a automação do processo de titulação foi apresentada por Ziegel em 1914<sup>1</sup>. Neste trabalho o autor apresentou um titulador com detecção potenciométrica, capaz de realizar uma titulação completa do íon dicromato com o íon ferroso. Este titulador trabalhava pelo método de batelada, ou seja, em cada titulação determinava-se o volume de titulante necessário para reagir com uma quantidade pré-definida do titulado.

Em 1952, Hallikainen e Pompeo<sup>2</sup> apresentaram um dos primeiros tituladores baseado no método de fluxo contínuo, destinado à determinação de mercaptanas em gasolina. Neste tipo de titulador, o fluxo de amostra e o fluxo de titulante confluem para um recipiente contendo um sistema de eletrodos e uma saída para descarte. A taxa de bombeamento da amostra era mantida constante, enquanto a do titulante era variada até se atingir o ponto de equivalência. A concentração de mercaptanas na amostra era proporcional à velocidade de bombeamento do titulante.

Um titulador baseado no sistema de injeção em fluxo, (FIA) foi proposto por Ruzicka e colaboradores em 1977<sup>3</sup>. Este sistema empregava uma pequena câmara de gradiente<sup>4</sup> e foi aplicado em titulações de ácido clorídrico com hidróxido de sódio. Sua frequência de amostragem era de 60 determinações/hora, com desvio padrão relativo na ordem de  $\pm 1\%$ .

Um novo método de titulação em fluxo foi proposto em 1995 por Korn e colaboradores<sup>5</sup>. Tratava-se de um titulador com detecção fotométrica, cujo princípio de funcionamento baseava-se no algoritmo da amostragem binária. A amostragem binária é um processo de aproximações sucessivas onde a quantidade aproximada é a razão volumétrica do titulante ou da amostra. Este titulador era controlado por um programa de computador responsável pelo acionamento de três válvulas solenóides de três vias. Os volumes, tanto de titulante como de amostra, eram selecionados a partir de uma base de tempo e vazões de suas respectivas linhas de transporte. Uma das principais vantagens deste sistema, em relação ao proposto por Ruzicka, foi a eliminação da necessidade de realização de curva de calibração com padrões do próprio titulado.

O presente trabalho tem como proposta uma versão de titulador automatizado cujo modo de operação também está baseado no algoritmo das aproximações sucessivas. Este titulador possui um sistema de detecção potenciométrica e destina-se à

realização de titulações ácido-base em fluxo e em solução aquosa. Uma característica que diferencia este equipamento de seus similares, é o fato dele funcionar com o sistema de fluxo monosegmentado proposto por Pasquini e Oliveira em 1985<sup>6</sup>. Neste tipo de sistema, a zona de reagentes permanece isolada da solução transportadora por duas bolhas de ar. O termo "zona de reagentes" refere-se à solução formada pela mistura de amostra (ou titulado) e titulante contida entre as duas bolhas de ar. Esta configuração diminui a dispersão axial dos reagentes em relação ao sistema FIA tradicional e também permite uma mistura mais eficiente da solução, graças ao movimento provocado pelas bolhas de ar. O titulador proposto apresenta também como inovação, dois dispositivos necessários para seu funcionamento. Um deles é o sistema injetor destinado à formação do monosegmento da mistura amostra + titulante e o outro é a bobina de reação responsável pela mistura destes reagentes entre si. No sistema de detecção empregou-se uma célula na configuração "wall-jet"<sup>7</sup> contendo um micro eletrodo de vidro combinado. Todo o sistema de fluxos foi controlado através de cinco válvulas solenóides de três vias acionadas via microcomputador.

## MÉTODO DAS APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS

Este é um método simples que permite a determinação de um valor numérico realizando-se uma pequena quantidade de ensaios. Este valor numérico pode representar o nível de uma certa grandeza, como diferença de potencial, temperatura, porcentagem volumétrica de titulante, etc.

Seu modo de operação é baseado em uma série de ensaios envolvendo o valor procurado (p) e um valor gerado (g) pelo próprio algoritmo. Estes ensaios são comparações entre estes dois valores, e o resultado deve sempre indicar se o valor gerado é superior (S) ou inferior (I) ao valor procurado.

Cada valor gerado depende do resultado apresentado pelo ensaio anterior. O valor gerado para um ensaio de ordem i deve obedecer a equação:

$$g_i = g_{i-1} + \Delta n_i \quad (1)$$

Na equação(1),  $\Delta n_i$  representa uma fração do valor máximo permitido (N) para a grandeza e é obtido pela equação:

$$\Delta n_i = N/(2^i) \quad (2)$$

O sinal de  $\Delta n_i$  na equação (1) pode ser positivo ou negativo, dependendo do resultado apresentado pelo ensaio de ordem  $i - 1$ , de acordo com as seguintes condições:

- (a) se  $g_{i-1} > p \Rightarrow$  resultado = S  $\Rightarrow \Delta n_i$  negativo  
 (b) se  $g_{i-1} < p \Rightarrow$  resultado = I  $\Rightarrow \Delta n_i$  positivo

Deve-se observar, que no primeiro ensaio ( $i=1$ ) o valor de  $g_{i-1}$  é igual a zero, e que  $\Delta n_i$  será positivo e igual a 50% de N.

O resultado final da aproximação será um valor gerado bem próximo do valor procurado, sendo que, a diferença entre estes dois valores será menor quanto maior for o número de ensaios realizados. Em outros termos, aumentando-se o número de ensaios aumenta-se a precisão do resultado.

No caso específico deste trabalho, o valor procurado representa a porcentagem volumétrica de titulante no ponto de equivalência. Os resultados dos ensaios (S ou I) indicam o excesso (S) ou carência (I) de titulante em uma mistura contendo apenas amostra e titulante. Estes resultados são indicados pelo sinal do detector potenciométrico em relação à linha de base do diagrama.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamento básico

Sistema de fluxos apresentado na Figura 1 composto basicamente por: V1, V2, V3, V4 e V5 = válvulas solenóides de três vias, 1/4", 12 volts (Cole-Parmer Instrument Co.); cela de detecção (Fig. 2) construída em acrílico com encaixe de Teflon® (PTFE) para micro-eletrodo indicador de vidro combinado (Sensotec, 2,14); C1 e C3 = conectores de 3 vias de acrílico; C2 = conector de 4 vias de acrílico; tubos de polietileno (d.i. = 0,8 mm); tubos de Tygon®, sendo dois com d.i. = 0,75 mm (amostra e titulante) um com d.i. = 2,06 mm (transportador) e um com d.i. = 2,79 mm (ar); reator de fluxo turbulento (Fig. 3), composto por 7 tubos de polietileno com d.i. = 3 mm e comprimento = 1,8 cm unidos entre si através de tubos de Tygon® com d.i. = 1,42 mm e d.i. = 2,79 mm; "drive" de potência com circuito conforme a Figura 4; pHmetro digital (Imbracrios, PM 600); bomba peristáltica (Ismatec, MS REGLO); placa conversora A/D, D/A de 12 bits (Microquímica Ltda, MQI12/8PCC); microcomputador compatível com IBM PC/XT, composto de monitor CGA 20"/monocromático, 2 "drives" 5,25"/360 Kbytes, HD/30 Mbytes e teclado.

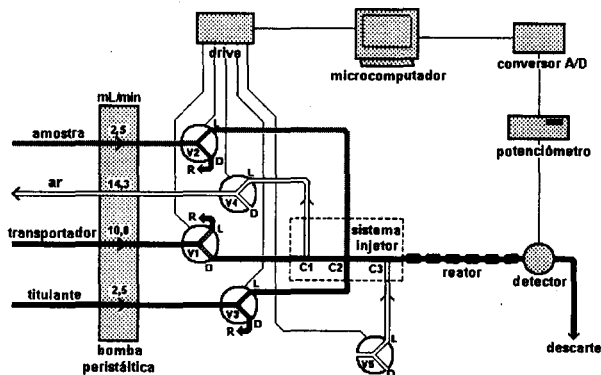


Figura 1. Diagrama de fluxos completo do titulador potenciométrico. C1, C2 e C3 = conectores de acrílico; D = desligado; L = ligado; R = retorno de fluxo; V1, V2, V3, V4 e V5 = válvulas solenóides de três vias.

### REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água destilada.

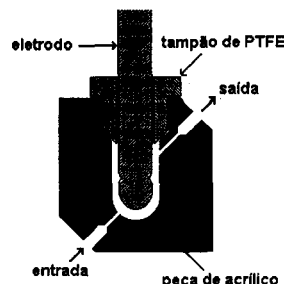


Figura 2. Cela de detecção com eletrodo de vidro combinado.

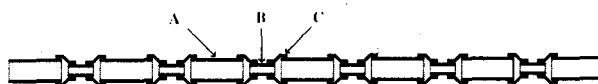


Figura 3. Reator de fluxo turbulento. (A) tubo de polietileno com d.i. = 3 mm e comprimento = 18 mm; (B) tubo de Tygon® com d.i. = 1,42 mm e comprimento = 7 mm; (C) tubo de Tygon® com d.i. = 2,79 mm e comprimento = 5 mm.

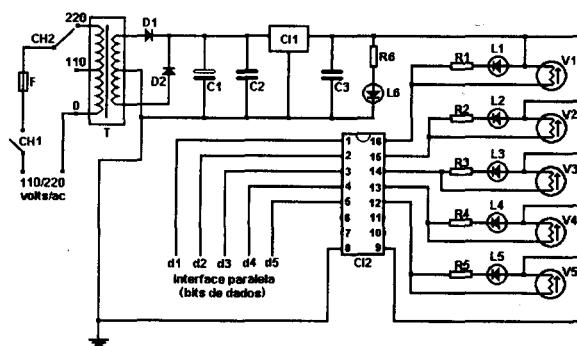


Figura 4. Circuito eletrônico completo do "drive" de potência. C11 = regulador de tensão LM7812; C12 = ULN 2004-A (SGS - THOMSON - Microelectronics), conector DB25 fêmea; C1 = capacitor eletrolítico 2200 mF/40 V; C2 = capacitor poliéster 0,33 mF/40 V; C3 = capacitor poliéster 0,1mF/40 V; CH1 = chave liga/desliga; CH2 = chave seletora 110/220 V; D1 e D2 = diodo retificador de silício 1N4007; F = fusível 200 mA; L1 = LED amarelo 5 mm; L2, L3, L4, L5 e L6 = LED vermelho 3 mm; R1, R2, R3, R4, R5 e R6 = resistores 670 ohms 1/4 w; V1, V2, V3, V4 e V5 = válvulas solenóides de três vias; T = transformador com entrada 110/220 V e saída 16+16V, 2 A.

A solução tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$  com pH igual a 7 foi preparada segundo procedimento recomendado por Morita e Assumpção<sup>8</sup> e diluída na proporção volumétrica de 1:2. Para isto, misturou-se 50,0 mL de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol. $\text{dm}^{-3}$  com 29,63 mL de NaOH 0,1 mol. $\text{dm}^{-3}$  e completou-se o volume com água destilada para 100,0 mL. Esta solução estoque foi diluída para 200,0 mL com água destilada para ser utilizada como solução transportadora. Solução padrão de biftalato de potássio 0,1001 mol. $\text{dm}^{-3}$  preparada dissolvendo-se 20,4490 g de biftalato de potássio seco em estufa por 2 horas a 110 °C em um litro de água destilada. Soluções de HCl,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  preparadas nas concentrações aproximadas de 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 e 0,02 mol. $\text{dm}^{-3}$ . Solução de NaOH 0,1 mol. $\text{dm}^{-3}$  preparada com água destilada isenta de gás carbônico (previamente fervida) e padronizada com a solução de biftalato de potássio usando-se bureta de 50,00 mL e solução alcoólica de fenolftaleína 1% p/v como indicador.

### Operação

Todo o processo de titulação é controlado com microcomputador utilizando um programa escrito em linguagem Quick

BASIC 4.5 (Microsoft). A comunicação entre este programa e o titulador propriamente dito, é feita através da leitura dos sinais do detector via conversor A/D e acionamento das válvulas pelos bits de dados da porta paralela do computador. Um "drive" de potência baseado no circuito integrado ULN2004A (Figura 4), funciona como interface entre a saída paralela do computador e as válvulas solenóides de três vias. O programa também atua como interface de comunicação entre o usuário e o titulador, permitindo a definição de parâmetros operacionais e a obtenção dos resultados na forma de diagrama, gráfico potencial *versus* percentagem volumétrica de titulante e concentração molar da amostra.

Antes de iniciar a titulação, é necessário que se definam alguns parâmetros operacionais para o funcionamento do aparelho. Estes são: concentração molar do titulante, tempo total para formação da zona de reagentes (ms) número total de zonas de reagentes a serem injetadas e razão exata entre a vazão da linha do titulante e da amostra.

O tempo total de reagentes aqui definido, equivale ao valor de  $N$  do algoritmo das aproximações sucessivas. Desta forma, o volume de titulante injetado é definido pelo produto entre cada valor gerado pelo algoritmo ( $g$ ), multiplicado pela vazão de sua respectiva linha de transporte. De maneira análoga, o volume de amostra é obtido pelo valor da diferença  $N \cdot g$ , multiplicado pela vazão de sua linha de transporte. Sendo assim, o volume total de reagentes contido em cada monossegmento, é resultante da soma do volume de titulante com o volume de amostra.

Uma vez iniciado, o processo de titulação passa a ser dirigido pelo algoritmo das aproximações sucessivas implementado no programa de controle. O diagrama é apresentado em tempo real na tela do computador, sendo que, o usuário pode interromper o processo através da tecla *esc*, caso se observe algum tipo de falha no sistema.

A primeira injeção é composta apenas de amostra e isto tem por objetivos remover a porção da amostra anterior contida no canal entre a  $V_2$  e  $C_2$  (Figura 1) e também informar ao programa se a amostra titulada é uma base ou um ácido. O máximo deste pico em relação à linha de base define o ponto  $p_0$  (Figura 6-a), o qual, não é utilizado no traçado da curva de titulação. A primeira zona de reagentes injetada contém 50% da fração volumétrica do titulante e seu sinal irá definir o primeiro ponto da curva de titulação,  $p_1$ . As demais frações volumétricas de titulante são definidas a partir dos sinais lidos pelo detector usando-se o processo das aproximações sucessivas.

A solução transportadora é composta de solução tampão com pH igual a 7, sendo que, o sinal do detector apresentado nesta condição define a linha de base do diagrama. Este tampão é necessário para que o potencial do eletrodo retorne rapidamente ao seu valor definido na linha de base.

A formação do monossegmento de reagentes é obtida utilizando-se um sistema injetor especialmente desenvolvido para tal propósito. Seu modo de operação será explicado em detalhes na seção seguinte.

Com o objetivo da máxima homogeneização da mistura reativa, empregou-se no lugar das tradicionais bobinas de reação, um reator formado por pequenos tubos com diâmetros internos diferentes, conectados alternadamente conforme mostra a Figura 3. Este reator, denominado reator de fluxo turbulento, foi desenvolvido para se conseguir uma mistura eficaz da zona de reagentes antes desta atingir o detector, pois isto é necessário para que a reação entre a amostra e titulante seja completa.

Assim, cada zona de reagentes que atinge o detector provoca a formação de um pico no diagrama e sua direção define o reagente adicionado em excesso. Os picos formados acima da linha base indicam excesso de base e abaixo excesso de ácido.

As injeções são efetuadas até que se atinja o número total de zonas de reagentes definida no início da titulação. Neste caso usou-se 6 injeções.

Depois de obtido o sinal da última zona de reagentes injetada, o programa encontra a percentagem volumétrica de titulante no ponto de equivalência. Para fazer isto, ele cria um gráfico potencial *versus* percentagem volumétrica do titulante. A ordenada de cada ponto é dada pela diferença entre o máximo de seu respectivo pico e a linha de base. Os pontos possuem ordenadas positivas e negativas, conforme seus picos fiquem acima ou abaixo da linha de base respectivamente. As abscissas dos pontos são os valores de suas percentagens volumétricas de titulante. Após a colocação dos pontos em suas respectivas posições no gráfico, os dois pontos mais próximos que cercam o valor procurado, são unidos por uma reta. A intersecção desta reta com o eixo das abscissas, define um ponto cujo valor é considerado a percentagem volumétrica de titulante no ponto de equivalência.

Finalmente, a concentração da amostra é obtida a partir das percentagens volumétricas de amostra e titulante e concentração do titulante usando-se a equação (3), válida para a estequiometria equimolar da reação entre um monoácido e o hidróxido de sódio.

$$C_a = C_t (\%V_t / \%V_a) \quad (3)$$

$C_a$  e  $C_t$  = concentração da amostra e titulante respectivamente;  
 $\%V_t$  e  $\%V_a$  = percentagens volumétricas do titulante e amostra respectivamente.

No final, é apresentado na tela do computador o valor da concentração molar da amostra juntamente com a curva de titulação.

### Formação do monossegmento de reagentes

A seqüência de passos para injeção dos reagentes pode ser acompanhada pela Figura 5, a qual mostra uma ampliação do sistema injetor. O primeiro passo consiste na parada do fluxo transportador, que é conseguido, acionando-se  $V_1$  (Figura 5A). A seguir,  $V_4$  e  $V_5$  são acionadas juntas durante 2 segundos, provocando a retirada do transportador contido entre  $C_1$  e  $C_3$  e enchendo este espaço com ar (Figura 5B). O terceiro passo, consiste no acionamento de  $V_2$  e  $V_3$  durante intervalos de tempo que irão definir a percentagem volumétrica do titulante na zona de reagentes. Durante o acionamento destas válvulas, a porção de ar contida entre  $C_2$  e  $C_3$  é empurrada para frente, formando a bolha dianteira do monossegmento (Figura 5C). Após a injeção da amostra e titulante, a válvula  $V_1$  é desligada, permitindo que o transportador volte a circular, empurrando o segmento de reagentes na direção do detector (Figura 5D). A bolha posterior é formada pela porção de ar que antes preenchia o espaço entre  $C_1$  e  $C_2$ . Desta forma, a zona de reagentes não sofre diluição durante a injeção e fica totalmente isolada da solução transportadora pelas bolhas de ar.

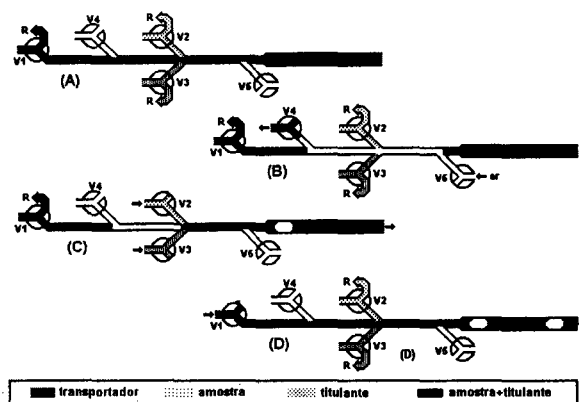


Figura 5. Seqüência de passos de operação do sistema injetor. (A) parada do transportador; (B) injeção hidrodinâmica de ar; (C) injeção de amostra e titulante; (D) acionamento do transportador; R = retorno de fluxo;  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  e  $V_5$  = válvulas solenóides de três vias.

## Teste de desempenho

Para verificar a performance do equipamento diante de diferentes tipos de ácidos, realizou-se titulações de ácido clorídrico, nítrico e acético com solução padronizada de NaOH. Variou-se também as concentrações dos ácidos, de tal maneira, que as razões aproximadas de  $[NaOH]/[ácido]$  foram de: 1/5, 1/2, 1/1, 2/1 e 5/1.

Todos os resultados obtidos através do titulador foram comparados com aqueles obtidos pelo método tradicional, empregando bureta e fenolftaleína como indicador colorimétrico.

As determinações foram realizadas em triplicatas para se avaliar a precisão dos resultados em relação ao método tradicional e desempenho do equipamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6 apresenta o diagrama (a) e sua respectiva curva de titulação (b) de uma titulação de  $HNO_3$  com NaOH onde a razão  $C_2/C_1 = 2$ .

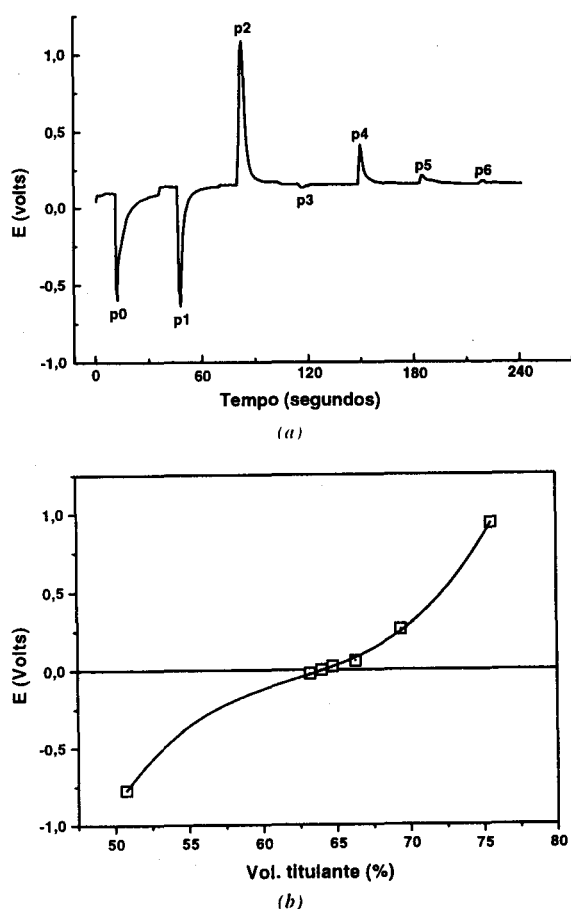


Figura 6. (a) Diagrama de titulação de  $HNO_3$  com solução padronizada de NaOH  $0,1001 \text{ mol dm}^{-3}$  e (b) sua respectiva curva de titulação.

As curvas de titulação, potencial *versus* porcentagem volumétrica do titulante, traçadas a partir dos pontos gerados pelo titulador apresentam um formato bem diferente das tradicionais *sigmóides* observadas nas titulações potenciométricas usuais. Isto ocorre devido à presença da solução tampão transportadora, a qual atua mais intensamente nas proximidades do ponto de equivalência, produzindo um ponto de inflexão menos nítido. O tampão é necessário para que o sinal do eletrodo retorne logo ao potencial do pH igual a 7, pois sua ausência faz com que este retorno seja lento, tornando a titulação muito

demorada. Este efeito de memória é provocado pela dificuldade de remoção do filme de reagente aderido à superfície do eletrodo e o tampão atua no sentido de neutralizar este reagente.

Observou-se experimentalmente, que mesmo utilizando pH igual a 7 para a solução transportadora, é possível a realização de titulação onde o ponto de equivalência não esteja situado exatamente neste valor. Este foi o caso da titulação do ácido acético com hidróxido de sódio, cujo ponto de equivalência fica em pH acima de 7. Isto é possível, devido à grande diferença de potencial produzida quando se tem excesso de ácido ou excesso de base na zona de reagentes. Neste caso, o excesso de ácido produz uma solução tampão (ácido fraco em presença de sua base conjugada), cujo valor de pH fica na região ácida, ou seja, abaixo da linha de base. Com excesso de base, o sistema tampão deixa de existir e o pH assume um valor bem elevado, produzindo sinal acima da linha de base.

Geralmente, os métodos analíticos baseados na análise por injeção em fluxo (FIA), não exigem que a reação entre analito e reagentes seja completa e também que o sinal produzido pelo sistema de detecção atinja o estado estacionário<sup>9</sup>. Um dos fatores mais importantes para que se obtenha repetibilidade nas determinações, está relacionado com a precisão da base de tempo, que em última análise depende de uma vazão constante da solução transportadora. Com relação à detecção, o método proposto também não exige que o sinal atinja o estado estacionário, porém, com relação à reação, existe a necessidade de reação completa entre titulante e amostra. Isto porque, em cada zona de reagentes, o sinal do detector deve sempre indicar com certeza, qual destes reagentes está em excesso. Esta exigência do método, pode ser atendida graças ao reator de fluxo turbulento e ao sistema de fluxo monossegmentado. As diferentes velocidades do fluido dentro do reator, provocadas pela presença dos tubos com diâmetros internos diferentes, produziu a turbulência necessária para uma mistura eficiente entre a amostra e o titulante. O sistema monossegmentado garantiu a baixa dispersão da zona de reagentes ao passar pelo reator.

Neste método, as curvas de titulação não são tão importantes como nas titulações potenciométricas usuais, pois estas não são utilizadas para se determinar o volume de equivalência, servindo mais para se ter uma visualização do curso da titulação. Isto é uma das vantagens do método, pois ele não exige a necessidade de derivadores ou sistemas similares para determinação do ponto de inflexão da curva de titulação.

Em relação ao consumo de reagentes pode-se dizer que o sistema proposto se mostrou bastante econômico. Em média, tanto o consumo de amostra como o de titulante, ficou em torno de 2 mL por determinação. Este valor é maior do que aqueles conseguidos nos sistemas FIA tradicionais, que geralmente ficam abaixo de 1 mL por determinação. Contudo, deve-se lembrar que trata-se de uma titulação e não de uma determinação através de curva analítica como ocorre na maioria dos casos.

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão dispostos os resultados obtidos nas titulações dos ácidos com a solução padronizada de NaOH. Cada uma destas tabelas, apresenta em sua primeira coluna as razões entre as concentrações da amostra e do titulante ( $C_2/C_1$ ). A segunda coluna apresenta os resultados obtidos pelo método clássico. A terceira coluna mostra o desvio padrão relativo para determinações feitas em triplicatas. A quarta e quinta colunas apresentam os parâmetros de concentração e desvio padrão relativo (triplicatas) para o titulador automatizado. Finalmente, a sexta coluna apresenta a diferença porcentual do método proposto em relação ao método tradicional.

Estes resultados demonstram que os valores do desvio padrão relativo apresentados pelo método proposto, se encontram bem próximos daqueles apresentados pelo método tradicional. A diferença do método foi próxima de  $\pm 0,5\%$  dentro da faixa de concentrações estudada. A única exceção, foi o resultado

**Tabela 1.** Concentrações de HCl determinadas pelo método clássico e pelo titulador automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH 0,1001 mol dm<sup>-3</sup>.

Razão (C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> )*	[HCl] Método Clássico	SD%	[HCl] Titulador	SD%	Diferença % do método
1/5	0,01881 ± 0,00004	0,2	0,0187 ± 0,0001	0,5	-0,4
1/2	0,0489 ± 0,0001	0,2	0,04859 ± 0,00008	0,2	-0,6
1/1	0,0954 ± 0,0002	0,2	0,0955 ± 0,0004	0,4	+0,1
2/1	0,1848 ± 0,0002	0,1	0,1857 ± 0,0007	0,4	+0,5
5/1	0,4625 ± 0,0009	0,2	0,460 ± 0,001	0,2	-0,5

\* Razões aproximadas

**Tabela 2.** Concentrações de HNO<sub>3</sub> determinadas pelo método clássico e pelo titulador automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH 0,1001 mol dm<sup>-3</sup>.

Razão (C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> )*	[HNO <sub>3</sub> ] Método Clássico	SD%	[HNO <sub>3</sub> ] Titulador	SD%	Diferença % do método
1/5	0,01758 ± 0,00004	0,2	0,01761 ± 0,00008	0,5	+0,2
1/2	0,04627 ± 0,00009	0,2	0,0467 ± 0,0001	0,2	+0,8
1/1	0,0910 ± 0,0002	0,2	0,0916 ± 0,0003	0,3	+0,7
2/1	0,1690 ± 0,0002	0,1	0,1703 ± 0,0002	0,1	+0,7
5/1	0,4354 ± 0,0009	0,2	0,432 ± 0,001	0,2	-0,7

\* Razões aproximadas

**Tabela 3.** Concentrações de CH<sub>3</sub>COOH determinadas pelo método clássico e pelo titulador automatizado usando como titulante solução padronizada de NaOH 0,1001 mol dm<sup>-3</sup>.

Razão (C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> )*	[CH <sub>3</sub> COOH] Método Clássico	SD%	[CH <sub>3</sub> COOH] Titulador	SD%	Diferença % do método
1/5	0,01901 ± 0,00004	0,2	0,0189 ± 0,0001	0,5	-0,2
1/2	0,0485 ± 0,0001	0,2	0,0482 ± 0,0009	0,2	-0,7
1/1	0,1013 ± 0,0002	0,2	0,1012 ± 0,0003	0,3	-0,2
2/1	0,1814 ± 0,0002	0,1	0,1799 ± 0,0002	0,1	-0,8
5/1	0,483 ± 0,001	0,2	0,489 ± 0,002	0,4	+1,2

\* Razões aproximadas

apresentado na titulação do ácido acético na razão C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>= 5/1, cuja diferença do método foi de +1,2%.

## CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que em termos de precisão e exatidão, o método proposto se apresenta satisfatório em relação ao método manual.

O reator de fluxo turbulento tornou possível uma mistura eficiente entre os reagentes com um mínimo de dispersão garantido pelo sistema monossegmentado.

O tempo gasto, para se realizar uma titulação completa, variou entre 3 e 4 minutos quando se determinou 6 pontos experimentais por aproximações sucessivas.

Já o sistema de detecção potenciométrica torna possível a realização de titulações onde a detecção colorimétrica não é recomendável, como é caso de amostras turvas ou coradas.

Finalmente deve-se considerar, que o sistema proposto ainda necessita de aperfeiçoamentos que permitirão seu uso nos laboratórios de análise de rotina, onde poderá ser operado por técnicos não-especializados na área de automação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Ziegel, H.; *Z. Anal. Chem.* **1914**, *53*, 755.
- Hallikainen, K. E.; Pompeo, D. J.; *Instruments* **1952**, *25*, 335.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; Mosbæk, H.; *Anal. Chim. Acta* **1977**, *92*, 235.
- Fleet, B.; Ho, A. Y. W.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 9.
- Korn, M.; Gouveia, L. F. B. P.; Oliveira, E.; Reis B. F.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *313*, 177.
- Pasquini, C.; Oliveira, W. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2575.
- Douglas, J. G.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 922.
- Morita, T.; Assumpção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Ed. Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, 1972; p. 275.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; John Wiley & Sons, New York, 1988.