

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA AUTOMÁTICO DE TITULAÇÃO CONTROLADO POR UM MICROCOMPUTADOR PESSOAL

Maria Cristina R. da Silva

Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ
Cidade Universitária, Ilha do Fundão; 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

Recebido em 03/01/90

A microcomputer controlled titration system has been designed and applied in potentiometric and conductometric analysis. The system is made from standard laboratory modules such as pH meters, conductance bridges and constant current sources. The titrator addition system consists of a stepper motor driven buret developed in this work. An Apple II microcomputer programmed in BASIC with some Assembly routines is used to control the automatic buret and to acquire data which can be treated immediately and stored on diskette. The buret, the interfaces and the programs for data acquisition, treatment and system control are described. Applications in potentiometric and conductometric analysis of some simple acid-base systems are discussed.

INTRODUÇÃO

Um bom número de trabalhos envolvendo o desenvolvimento de sistemas automáticos de titulação controlados por microcomputadores apareceu na literatura nas duas últimas décadas¹⁻⁷. Boa parte destes sistemas, porém, utiliza microcomputadores montados com a finalidade específica de efetuar estas titulações. Estes microcomputadores são geralmente montados sobre placas onde os circuitos necessários ao interfaceamento com os equipamentos utilizados (vídeo, impressora e demais instrumentos) são acrescentados ao microcomputador original. Esta montagem geralmente requer um certo conhecimento de eletrônica. Além disso, estes microcomputadores normalmente dispõem de pouca memória e só podem ser programados em linguagem de máquina, fato que dificulta a tarefa de programação, sobretudo na parte referente ao tratamento de dados. Os microcomputadores pessoais, por outro lado, utilizam linguagem de alto nível e apresentam uma série de facilidades no interfaceamento com outros equipamentos.

O sistema de titulação automático aqui desenvolvido pode efetuar tanto titulações potenciométricas como condutimétricas. Ele é constituído por uma série de aparelhos independentes e comuns num laboratório de química, conectados entre si. O equipamento utilizado consiste de um potenciômetro ou condutivímetro dotado de saída para registrador gráfico, uma placa de agitação magnética, uma interface analógica-digital (A/D), um microcomputador de 8 bits (programável em BASIC) e seus periféricos, uma bureta automática acionada por um motor de passo e uma interface para controle da bureta automática. Acompanha o sistema um disquete contendo programas para aquisição e tratamento de dados. Todos os equipamentos e componentes utilizados são de fabricação nacional.

Os programas de aquisição de dados foram desenvolvidos visando especificamente as titulações potenciométrica e condutimétrica mas qualquer outro tipo de titulação pode ser efetuado utilizando os programas já existentes. Os dados assim obtidos podem ser armazenados em disquete para tratamento posterior.

O SISTEMA DE TITULAÇÃO

O sistema de titulação utiliza um microcomputador de 8 bits (Unitron – AP II) acoplado a um potenciômetro ou condutivímetro por intermédio de uma interface A/D que permite a aquisição de dados. Este mesmo microcomputador controla a adição do titulante através de uma bureta automática. Uma impressora de 80 colunas e uma ou duas unidades de disco de 5 e 1/4" complementam o sistema que se encontra esquematizado na figura 1.

Utilizou-se um potenciômetro marca Digimed, modelo DMPH-2, dotado de um eletrodo combinado (vidro e calomelano). O condutivímetro utilizado é também da marca Digimed, modelo CD-20, provido de uma célula de condutividade de platina. Ambos os aparelhos dispõem de saída para registrador gráfico, necessária para a ligação com a interface A/C. Esta interface, produzida pela Anamed, modelo AM 13, possui 16 canais de entrada e utiliza um conversor A/D de 12 bits, o que permite uma resolução de 1 em 4096 (2¹²) níveis de tensão. As tensões aplicadas na entrada da interface podem variar de -5V a +5V e podem ser selecionadas 8 diferentes faixas (a mais ampla de -5V a +5V e a mais estreita de 0 a 100 mV). Esta interface apresenta uma alta velocidade de amostragem sendo capaz de efetuar cerca de 20.000 conversões por segundo quando se utiliza a linguagem Assembly.

A bureta automática utilizada neste sistema foi inteiramente construída nas dependências da UFRJ (oficinas mecânica e de vidro do Instituto de Química). Ela consiste de um tubo de vidro de diâmetro constante, na forma de uma seringa, provido de um êmbolo de teflon. Este êmbolo é conectado ao motor de passo por intermédio de uma porca conectada a um parafuso sem fim fixo. Todo este conjunto encontra-se montado sobre uma caixa metálica que constitui a bureta automática.

O motor de passo utilizado, fabricado pela Syncro, número de código 8.41.001-4, é um motor de 4 fases, 5 Volts e ângulo de passo igual a 1,8° (200 passos por rotação). Ele é controlado pelo microcomputador por intermédio de uma interface projetada para este fim e esquematizada na figura 2. Esta interface encontra-se montada junto à caixa da bureta sobre um circuito impresso projetado e construído para este fim.

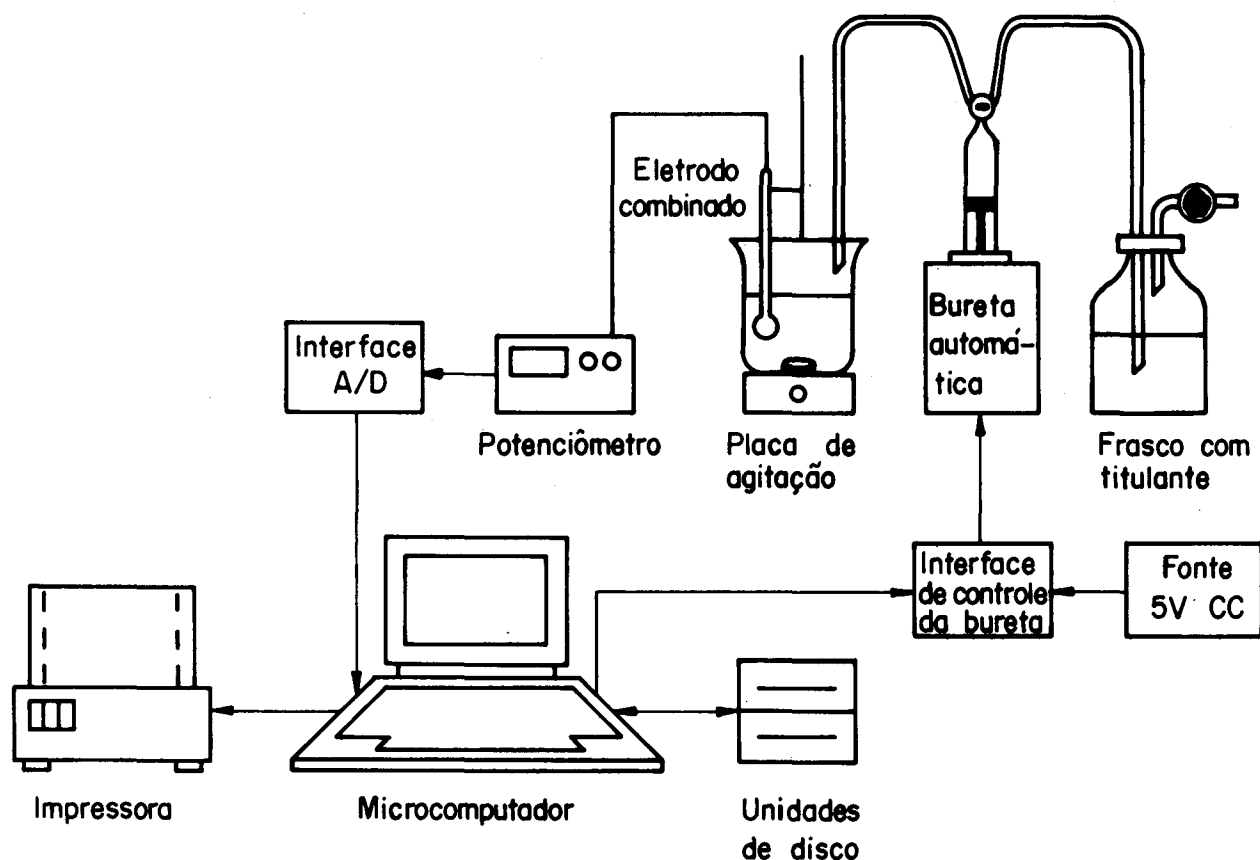


Figura 1. Sistema automático de titulação.

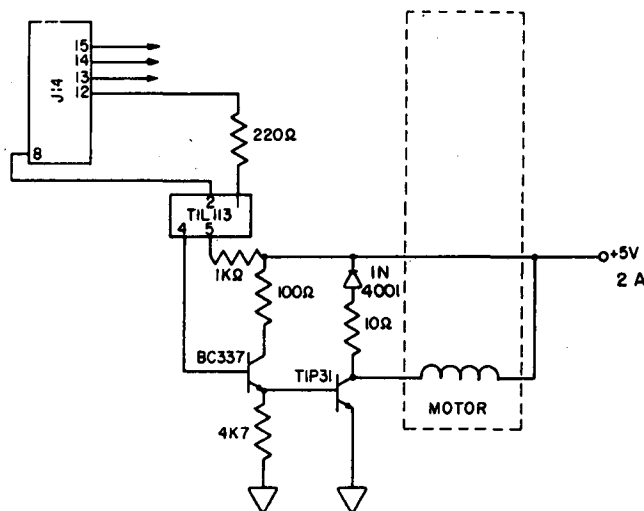


Figura 2. Interface para controle da bureta automática. Os pinos 13, 14 e 15 do conector J14 encontram-se ligados às demais bobinas do motor de passo mediante o esquema mostrado para o pino 12.

A interface de controle da bureta é ligada ao conector de jogos J14 do Apple⁸ através de 4 "anunciadores" que funcionam como interruptores programáveis⁹ (soft switches). Cada "anunciador" permite ou não a passagem de corrente na bobina (fase) do motor. À medida que a corrente flui através de cada uma das fases numa determinada sequência, o motor é posto em movimento. A inversão desta sequência inverte o sentido de rotação do motor. A velocidade de rotação é con-

trolada, por sua vez, pela velocidade com que cada anunciador é ligado e desligado.

A seringa de vidro utilizada como bureta possui uma torneira de duas vias para permitir a entrada do titulante proveniente do reservatório e a saída do mesmo para o vaso de titulação. Atualmente o controle desta torneira é manual e deve ser efetuado pelo operador. Pretende-se, num futuro próximo, substituí-la por uma torneira controlada pelo microcomputador. A bureta é intercambiável e pode facilmente ser trocada por outra de capacidade diferente. Utilizou-se, neste trabalho, uma bureta com capacidade de 35 ml que foi calibrada gravimetricamente com água tendo sido efetuada a correção do empuxo e da temperatura de acordo com o procedimento indicado por Kolthoff¹⁰. O volume médio por volta do motor foi determinado e vale, para esta bureta, $0,387 \pm 0,002$ ml. Como o programa que controla o motor permite que a menor adição de volume corresponda a 4 passos do motor, o menor incremento de volume corresponde a 0,008 ml para esta bureta.

PROGRAMAS

Para completar o sistema automático de titulação foram escritos cinco programas, todos em linguagem BASIC:

1. Carrega Bureta
2. Titulação Potenciométrica
3. Titulação Condutimétrica
4. Trata TP
5. Trata TC

O primeiro programa carrega a bureta com o titulante e indaga qual a titulação desejada. Como não existe nenhum sensor de posição do êmbolo da bureta, é necessário que este se encontre numa determinada posição inicial. Isto pode ser feito manualmente na primeira vez que a bureta for utilizada. Uma vez na posição inicial, os programas que movimentam o motor de passo controlam a posição do êmbolo mediante variáveis internas, não permitindo que este ultrapasse o limite máximo ou o limite mínimo. Estes programas cuidam ainda do retorno do êmbolo à posição inicial antes do término da execução.

O segundo e o terceiro programa efetuam as titulações. Os dados iniciais são, em ambos os casos, o volume de titulante a ser adicionado em cada etapa e o volume final de titulante. Estes programas, embora escritos em BASIC, utilizam rotinas em linguagem Assembly para efetuar a leitura da interface A/D e a movimentação da bureta. Dependendo do potenciômetro ou condutivímetro utilizado, a flutuação da leitura feita pela interface pode ser grande. Como a velocidade de amostragem é alta, o seguinte procedimento foi adotado: 256 leituras são feitas consecutivamente pela rotina em Assembly que retorna o valor acumulado ao programa em BASIC. Este armazena o valor médio e repete a operação mais 4 vezes, perfazendo uma série de 5 valores médios, cada qual com 256 leituras. A média destes 5 valores é obtida e o processo é repetido após alguns segundos. O novo valor médio é comparado com o anterior de modo a verificar se a leitura é estável. Caso não seja, todo o processo é repetido até que sejam obtidos 2 valores médios consecutivos concordantes. O programa passa então à adição do titulante e, em seguida, a uma nova etapa de leitura até que o volume final seja atingido.

O programa possui ainda uma rotina de interrupção pelo teclado que permite a alteração de algumas variáveis durante a execução do programa. Estas variáveis são: o incremento de volume a ser adicionado em cada etapa, os tempos de espera entre leituras e o critério de estabilidade entre duas leituras consecutivas. A rotina de interrupção permite ainda que a titulação seja encerrada antes que o volume final de titulante estipulado seja atingido.

Os programas das duas titulações são muito similares, sendo que a diferença mais marcante entre eles é que, na titulação potenciométrica, a derivada é determinada a cada ponto de modo a diminuir o volume a ser adicionado quando a derivada aumenta e vice-versa. Desta forma, um número maior de pontos é coletado próximo ao ponto de equivalência.

Uma vez terminada a aquisição de dados estes programas indagam se a bureta deve ser descarregada ou recarregada. Caso a opção escolhida seja a de recarregar a bureta, o operador é solicitado a posicionar a torneira de modo a permitir a entrada de titulante na bureta. Qualquer que seja a opção escolhida os programas cuidam para que o êmbolo retorne à sua posição inicial.

Terminada a titulação os dados obtidos podem ser armazenados em disquete ou tratados imediatamente. Caso se tenha optado pelo armazenamento de dados após a bureta ter sido recarregada, os programas da série titulação oferecem a opção de iniciar uma nova titulação, permitindo que esta seja repetida quantas vezes se fizer necessário.

O tratamento de dados é efetuado por um dos dois programas da série tratamento (Trata TP ou Trata TC). Nesta série o gráfico da titulação é traçado e o volume de equivalência é determinado.

No caso da titulação potenciométrica a derivada é obtida pelo método dos "splines" cúbicos e os máximos desta curva

são determinados. Os resultados e os gráficos, além de serem visualizados no monitor, podem ser impressos em relatório.

Na titulação condutimétrica as duas melhores retas são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados e o ponto de encontro destas retas é determinado. Como no caso da outra titulação, gráfico e resultados podem ser emitidos pela impressora.

Programas e detalhes sobre a construção da bureta podem ser obtidos diretamente com a autora.

APLICAÇÕES

Este sistema de titulação, por se tratar de um sistema modular, apresenta uma grande versatilidade. Praticamente qualquer tipo de titulação pode ser efetuado, bastando, para tanto, que a propriedade medida possa ser adequadamente transformada num valor de diferença de potencial compatível com a entrada do conversor A/D. Uma titulação espectrofotométrica, por exemplo, pode ser conduzida acoplando-se ao conversor A/D um espectrofotômetro dotado de saída para registrador gráfico. O programa que efetua a titulação condutimétrica pode ser utilizado neste caso sem que seja necessária qualquer modificação.

A parte de tratamento de dados, por outro lado, foi desenvolvida apenas para os casos mais simples. Na condutimetria, por exemplo, somente são tratados os casos em que os resultados possam ser ajustados por duas retas. Casos mais complexos, no entanto, podem ser tratados com programas elaborados para este fim.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas titulações potenciométricas e condutimétricas foram efetuadas com o intuito de verificar o funcionamento do sistema. São apresentados, a seguir, os resultados obtidos para duas titulações efetuadas em sistemas ácido-base. Utilizou-se, em ambos os casos, HCl 0,1 M. Nas figuras 3 e 4 podem ser

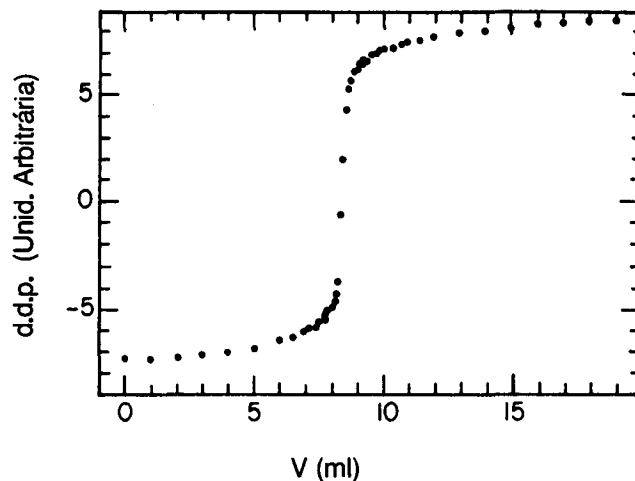


Figura 3. Gráfico da titulação potenciométrica para o sistema NaOH-HCl.

observados os gráficos da titulação potenciométrica e da sua derivada primeira para o sistema NaOH-HCl. Na figura 5 encontra-se o gráfico obtido na titulação condutimétrica do

sistema bórax-HCl. Nestes três gráficos as unidades no eixo das ordenadas são arbitrárias uma vez que o sinal lido pelo conversor A/D é uma diferença de potencial proporcional à propriedade medida (d.d.p. entre os eletrodos ou condutância).

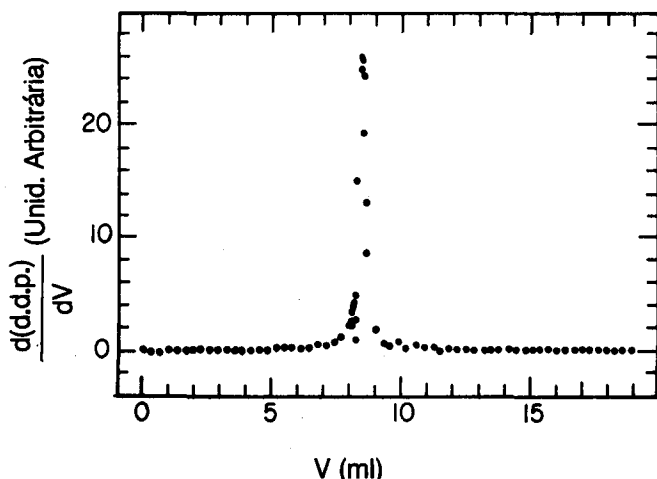


Figura 4. Gráfico da derivada primeira da titulação potenciométrica para o sistema NaOH-HCl. Volume de equivalência determinado = 8,34 ml.

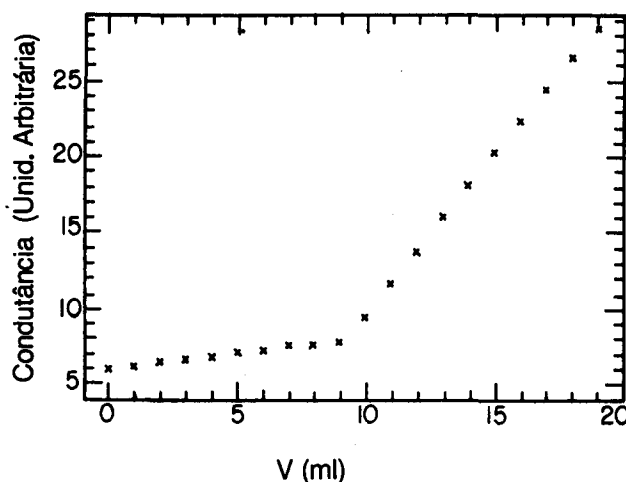


Figura 5. Gráfico da titulação condutimétrica para o sistema bórax-HCl. Volume de equivalência determinado = 9,22 ml.

Os volumes de equivalência determinados encontram-se expressos até centésimos de ml. por ser esta a ordem de grandeza da quantidade mínima de titulante que pode ser adicionada com a bureta utilizada (8 μ l). Cada titulação foi efetuada, no mínimo, 3 vezes e pôde-se constatar uma flutuação no volume de equivalência em torno de 0,3%.

Comparando-se a titulação automática com a manual, em termos de tempo, verificou-se que, na titulação condutimétrica, os tempos gastos são praticamente iguais. No caso da titulação potenciométrica, a automática é mais lenta que a manual, uma vez que a rotina que espera a estabilização do potencial é bastante severa. Este tempo pode ser diminuído através da alteração do parâmetro que estabelece o critério de estabilidade entre duas leituras consecutivas mas corre-se o risco de obtenção de resultados imprecisos.

CONCLUSÕES

O sistema de titulação desenvolvido neste trabalho mostrou-se capaz de efetuar titulações potenciométricas e condutimétricas de forma precisa e por um custo baixo uma vez que o equipamento utilizado, em sua maior parte, faz parte do instrumental comum a um laboratório de química. A maior vantagem deste sistema, no entanto, consiste nas múltiplas possibilidades de tratamento dos dados adquiridos já que os programas de tratamento de dados podem ser escritos numa linguagem de alto nível, fato que possibilita o tratamento de casos mais complexos que os aqui apresentados.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Marco Antonio Chaer Nascimento (IQ-UFRJ) pelo incentivo e apoio dados ao projeto. Ao engenheiro eletrônico Frederico C. Pontes (IQ-UFRJ) pelo auxílio na área de eletrônica. Ao prof. Roberto C. Petersen (IQ-UFRJ) pelo auxílio e suporte dados no projeto e confecção da bureta. A autora agradece ainda à FINEP e à CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Mueller, K. A.; Burke, M. F.; *Anal. Chem.* (1971), 43, 641.
2. Legget, D. J.; *Anal. Chem.* (1978), 50, 2090.
3. Wu, A. H. B.; Malmstadt, H. V.; *Anal. Chem.* (1978), 50, 2090.
4. Martin, C. R.; Freiser, H.; *Anal. Chem.* (1979), 51, 803.
5. Rigdon, L. P.; Pomernacki, C. L.; Balaban, D. J.; Frazer, J. W.; *Anal. Chim. Acta* (1979), 112, 397.
6. Ben-Yaakov, S.; Raviv, R.; Guterman, H.; Dayan, A.; Lazar, B.; *Talanta* (1982), 29, 267.
7. Reis, B. F.; Godinho, O. E. S.; da Costa, W. F.; Aleixo, L. M.; *Quim. Nova* (1987), 4, 266.
8. Gayler, W.; "The Apple II Circuit Description", H. W. Sams; Indianapolis (1983).
9. Poole, L.; McNiff, M.; Cook, S.; "Apple II - Guia do Usuário", McGraw-Hill; S. Paulo (1985).
10. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". The Macmillan Company; N. York (1952).