

## DESENVOLVIMENTO DE UM TITULADOR BASEADO NA CONTAGEM DE GOTAS

André Fernando Oliveira\*, Alexandre Correa Lima e Astréa F. Souza Silva

Núcleo de Ciências Ambientais, Universidade de Mogi das Cruzes, Av. Cândido X. A. Souza, 200, 08780-911 Mogi das Cruzes – SP, Brasil

Rodrigo de Maio Almeida

Núcleo de Pesquisas Tecnológicas, Universidade de Mogi das Cruzes, Av. Cândido X. A. Souza, 200, 08780-911 Mogi das Cruzes – SP, Brasil

Recebido em 3/2/09; aceito em 9/8/09; publicado na web em 8/1/10

DEVELOPMENT OF A TITRATOR BASED ON DROP COUNTING. TitDrop II, a practice low-cost titrator based on drop counting is proposed. A microcomputer counts drops in an opto-switch and it receives pH values from a commercial pHmeter with RS-232 serial port. The volume of drops must kept constant and the amount of base in each drop is obtained by standardization in the titrator. A linear behavior between height of reservoir of titrant and drop frequency was observed, but there is no influence of low height on drop volume. Acetic acidity in samples of vinager was compared with volumetric titration, and deviation between -2.6 to 3.9% was observed.

Keywords: titrator; potentiometric titration; low-cost titrator.

### INTRODUÇÃO

A titulação é um processo analítico bastante antigo (desde 1756) ainda que a titulação potenciométrica tenha surgido apenas em 1913.<sup>1,2</sup> Vários tituladores automáticos têm sido propostos, embora aquele baseado em um pistão movido por um motor síncrono com auxílio de uma rosca sem fim possa ser considerado o precursor de vários modelos comerciais atualmente disponíveis.<sup>3</sup> Suas principais vantagens têm sido a elevada precisão, exatidão e versatilidade, embora tenham como desvantagens principalmente o preço, além da relativa dificuldade nas etapas de enchimento da bureta.

Entretanto, atualmente, há uma demanda por sistemas mais adequados para rotina, principalmente para pequenos laboratórios. São características desejáveis: custo menor, o qual propicia a existência de sistemas dedicados, além de sistemas que minimizem a influência do analista, tanto na etapa do preparo da amostra quanto na obtenção do resultado, para aumentar a sua confiabilidade e sua rastreabilidade.<sup>4</sup>

As titulações utilizando indicadores visuais são dependentes da influência do analista, uma vez que permitem apenas a identificação do ponto de viragem e a sua exatidão está associada à diferença entre esse ponto e o de equivalência;<sup>5,6</sup> à dificuldade do analista em visualizar o ponto de viragem, principalmente quando a concentração do titulado é baixa e ao próprio cuidado do analista na realização do ensaio e no registro dos resultados.

Para a obtenção da curva de titulação, são realizados procedimentos com detecção instrumental, principalmente a potenciométrica. Os pontos da curva podem ser obtidos manualmente, que é uma ação bastante tediosa, ou utilizando tituladores automáticos.<sup>2,5,7,8</sup>

Também têm sido propostos outros tipos de tituladores automáticos, tais como baseados em sistemas de injeção em fluxo não-segmentados,<sup>9</sup> em sistemas monossegmentados<sup>10</sup> e *flow-batch*<sup>11</sup> ou tituladores gravimétricos.<sup>12</sup>

Outra vantagem no uso de tituladores automáticos é o registro do sinal analítico a cada adição do titulante, obtendo-se assim a curva de titulação, de maneira que o ponto final poderá ser determinado, mesmo nas situações onde o salto potenciométrico não é intenso ou o sinal analítico no ponto de equivalência seja função da concentração

do analito.<sup>13,14</sup> Nesse caso, os métodos gráficos ou de linearização podem ser utilizados para identificar o ponto final (métodos de Gran II,<sup>15</sup> Sorensen,<sup>13,14</sup> da derivada primeira e segunda<sup>2,5,7,8</sup> etc.).

A titulação por contagem de gotas foi proposta inicialmente em um sistema com detecção fotométrica com LED e agitação mecânica.<sup>16</sup> Outra aplicação envolvendo a formação da gota é a determinação de tensão superficial.<sup>17</sup>

Neste trabalho é proposto o TitDrop II, um titulador automático versátil baseado na contagem de gotas liberadas formadas por gravidade e detecção potenciométrica com um pHmetro comercial, sendo ambos conectados a um microcomputador. Dentre suas vantagens, cita-se o baixo custo, a facilidade de uso e possibilidade de conexão a diferentes pHmetros comerciais, simplificando, assim sua construção.

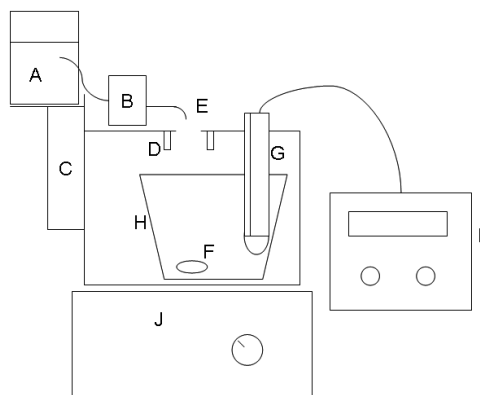
### PARTE EXPERIMENTAL

O diagrama do titulador proposto é apresentado na Figura 1. A solução titulante foi mantida em um reservatório de plástico de 500 mL de grande área superficial (6,0 x 13,0 cm). A liberação do titulante foi controlada pelo acionamento da válvula solenoide de três vias (Cole Parmer Instruments, 01367-72). A gota formada em um capilar de vidro (d.i. 1,0 mm) é detectada durante sua queda por um sistema *opto-switch* (formado por um fototransistor e um fotodiodo de luz infravermelha) e ajustado para a distância de 14 mm entre o emissor e o detector. O titulador é mantido sobre um agitador magnético e utilizado copo de acrílico de 200 mL e um pHmetro Digimed DM-21, com saída RS-232.

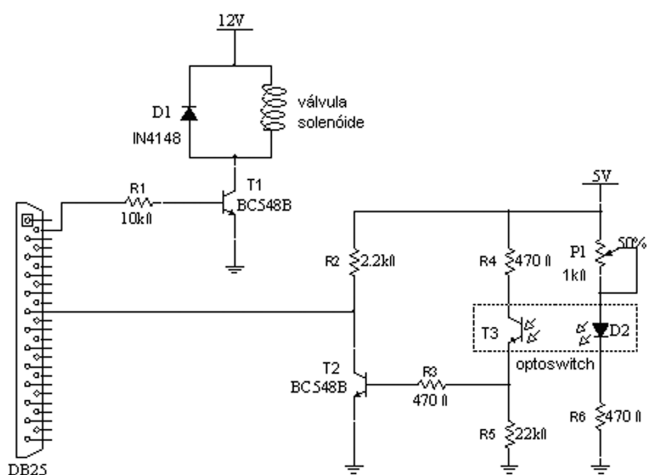
O software, escrito em linguagem C, aciona a válvula solenoide (B) via pino 2 da porta paralela. A detecção da gota (D), que cai por ação da gravidade, ocorre com sua passagem entre o fototransistor (T3) e o diodo emissor de luz (D2), interrompendo o feixe de luz. Cada vez que o feixe é interrompido, ocorre uma mudança do nível lógico no pino 11 da porta paralela (de 0 para 1), fazendo com que o software identifique a passagem da gota e realize uma contagem (Figura 2).

Após a passagem da quantidade de gotas desejada, definida previamente pelo usuário, o software fecha a solenoide, cessando a passagem das gotas, e realiza a leitura do pH da solução após um tempo de estabilização também definido previamente pelo usuário.

\*e-mail: ferqa@uol.com.br



**Figura 1.** Diagrama esquemático do TitDrop II. (A) reservatório de titulante; (B) válvula solenoide; (C) caixa com circuito eletrônico; (D) detector de gota; (E) capilar; (F) barra magnética; (G) eletrodo combinado de vidro para pH; (H) béquer de acrílico; (I) pHmetro; (J) agitador magnético



**Figura 2.** Circuito para detecção da gota e acionamento da válvula solenoide através da placa paralela. O optoswitch foi retirado de um mouse e a distância entre o LED e o sensor foi alterada para 14 mm

O pHmetro comunica-se com o computador através da porta serial (padrão RS232, conector DB9) e as medidas são salvas em um arquivo em formato ASCII.

### Solução de hidróxido de sódio

Volumes adequados de hidróxido de sódio 12 mol/L (isento de carbonato) foram diluídos com água deionizada previamente fervida para remoção de CO<sub>2</sub> e o volume completado para 500 mL.

A solução de hidróxido de sódio foi padronizada com ftalato ácido de potássio (J. T. Baker), seco a 105 °C por 2 h e mantido em dessecador até o momento de uso.<sup>2</sup>

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O titulador é baseado na contagem do número de gotas. Desde que a solução titulante seja padronizada no próprio titulador, quando se determina o número de mol de titulante por gota e garantindo-se que o volume da gota seja constante, torna-se dispensável saber o volume da gota para que a concentração do analito seja determinada.

No ponto de equivalência, a equação estequiométrica entre o padrão primário (*pad*) e o titulante (*ante*) é definida (Equação 1).

$$\frac{n_{ante}}{n_{pad}} = \frac{b_{ante}}{b_{pad}} \quad (1)$$

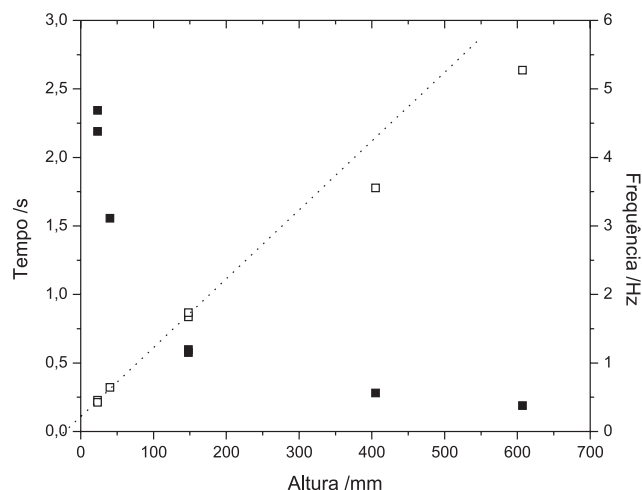
onde 'n' é o número de mol e 'b', o coeficiente estequiométrico.

Uma vez que o número de mol de titulante pode ser definido como o produto entre o número de gotas liberadas até o ponto de equivalência ( $i_{gotas}$ ), a concentração do titulante ( $C_{ante}$ ) e o volume da gota ( $V_{gota}$ ), o número de mol do titulante por gota ( $n_{gotas}$ ) pode ser determinado (Equação 2).

$$\Rightarrow n_{ante} = (i_{gotas} \cdot V_{gota}) \cdot C_{ante} \Rightarrow n_{gota} = (V_{gota} \cdot C_{ante}) = \left( \frac{b_{ante}}{b_{pad}} \right) \frac{n_{pad}}{i_{gotas}} \quad (2)$$

Além disso, como pode ser observado na Equação 2, o volume da gota pode ser obtido padronizando-se a solução do titulante também por uma titulação volumétrica clássica. Neste trabalho foi considerando o uso do ftalato ácido de potássio como padrão primário (de maneira que a razão entre os coeficientes estequiométricos é igual a 1).

O estudo do efeito da altura do reservatório (em relação à ponta do capilar) sobre o tempo de formação e queda da gota foi realizado. (Figura 3).



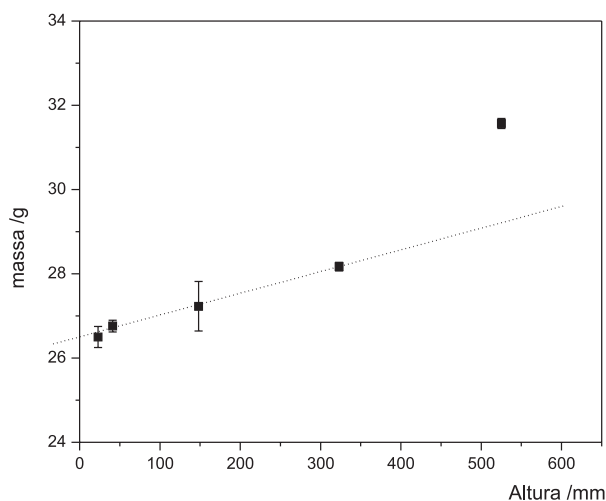
**Figura 3.** Estudo da influência da altura do reservatório sobre (□) tempo de formação de gotas e (●) frequência de gotas liberadas

Com o aumento da altura diminui o tempo de formação da gota, uma vez que, de acordo com a equação de Poiseuille, o aumento da diferença de pressão, proporcional à altura, determina uma vazão maior.<sup>18</sup> Assim, verifica-se na Figura 3 um aumento linear da frequência de gotas liberadas com a altura do reservatório para as alturas menores. Ainda na Figura 3, verifica-se um pequeno desvio da linearidade para alturas maiores que 400 mm, explicado pelo aumento da massa da gota.

Na Figura 4, observa-se que com o aumento da altura há um pequeno aumento linear da massa da gota. Nesse experimento, a massa unitária da gota liberada foi calculada a partir de valores obtidos em conjuntos de 20 gotas cada.

Entretanto, para pequenas diferenças de altura entre o ponto de formação da gota no capilar e a base do reservatório não foram observadas diferenças significativas, as quais se acentuam com o aumento da altura. Dessa maneira, a variação da altura ao longo de várias titulações foi minimizada com o uso de um reservatório de seção transversão grande, comparado à sua altura.

Portanto, é possível trabalhar em diferentes alturas garantindo-se a condição de volume constante da gota, necessário para realização da titulação e da Equação 2.



**Figura 4.** Influência da altura sobre a massa de gota de NaOH 0,18 mol/L

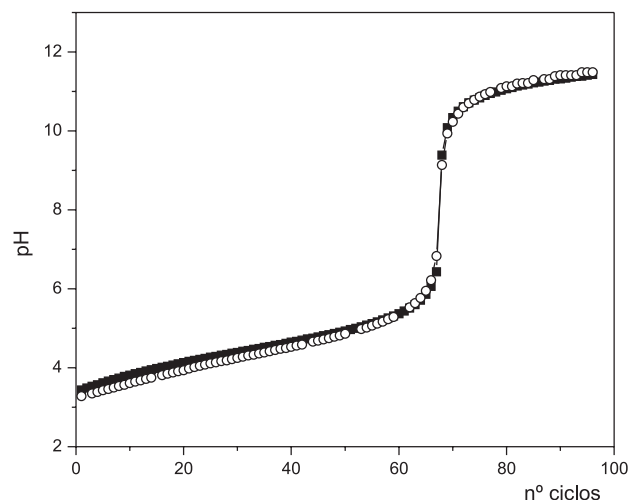
O software utilizado permite definir previamente o tempo de espera para estabilização do sistema (agitação, resposta do eletrodo etc.). A influência desse tempo sobre o sinal foi estudada considerando-se a titulação de uma massa de ftalato ácido de potássio com NaOH 0,18 mol/L. Não ocorreram diferenças significativas nas curvas obtidas a partir de 5 s de estabilização, com desvio padrão relativo de 0,36%, enquanto que para 3 s esse valor aumentou para 3,83%. É importante observar que o tempo mínimo de estabilização depende tanto das condições de agitação quanto do tempo de resposta do eletrodo utilizado.

O procedimento de padronização interna com ftalato ácido de potássio foi bastante simples e foi usado para ajuste inicial no início dos trabalhos.

Uma curva de titulação típica é apresentada na Figura 5, para a titulação de 0,1222 g de ftalato ácido de potássio com NaOH 0,1543 mol/L, com quatro gotas por ciclo e 5 s de estabilização. Os dados obtidos também foram comparados com aqueles simulados no TitGer 4.2,<sup>19</sup> apresentando um bom ajuste.

Ainda que o ponto de equivalência possa ser determinado por diferentes técnicas, neste trabalho foi utilizada a adaptação da função linearização de Gran II (G), apresentada na Equação 3. O gráfico foi feito invertendo-se os eixos, de maneira que os termos constantes de modelos de regressão são os números de gotas de equivalência.

$$G = k_1 \cdot 10^{-pH} - k_2 \cdot 10^{pH-14} \quad (3)$$



**Figura 5.** Curva de titulação potenciométrica no TitDrop II, para ftalato de potássio com hidróxido de sódio (detalhes no texto) (■) experimental (○) simulação no TitGer 4.2

onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes escolhidas para melhorar a visualização das curvas obtidas.

O titulador foi testado na determinação da acidez acética em vinagre, comparando-o com a titulação volumétrica com uso de indicador visual.<sup>20</sup> Foram analisadas 8 amostras, em triplicata, de vinagre de diferentes marcas e tipos de substratos açucarados para a fermentação. Observa-se uma boa correlação entre os métodos, com coeficiente de determinação de 0,930 e inclinação de  $1,16 \pm 0,14$ , que não difere significativamente daquela ideal, igual a 1, ou seja, não há erros matriciais, nem aditivos, uma vez que o termo constante foi igual a  $-0,63 \pm 0,59$  mg/L, também não difere significativamente do valor ideal (zero).<sup>21</sup>

Os resultados obtidos também estão na Tabela 1, onde se pode observar que os desvios observados com o TitDrop II em relação à titulação volumétrica foram entre -2,6 e 3,9%. Através da determinação do número de mols da gota antes e depois da análise das amostras, foi possível observar que o titulador pode ser utilizado em mais de 24 titulações antes de nova calibração com padrão primário.

O tempo de uma titulação completa depende do número de gotas e do tempo de estabilização selecionado. Nas titulações realizadas neste trabalho, entre 7 e 10 min, que é maior do que aquele necessário para uma titulação visual. Seu uso, entretanto, é justificado pelo aumento de informações registradas (curva de titulação e, portanto, do

**Tabela 1.** Comparação da acidez acética em amostras de vinagre obtidas com o titulador por contagem de gotas (TitDrop II) e a titulação volumétrica com indicador visual

| amostra | Fonte do fermentado   | Volumétrica  |       | TitDrop II(%m/v) |      | % desvio* |
|---------|-----------------------|--------------|-------|------------------|------|-----------|
|         |                       | Média/(%m/v) | % rsd | Média/(%m/v)     | %rsd |           |
| smvp1   | Álcool                | 4,392        | 0,8%  | 4,485            | 2,1% | 2,1       |
| smvp2   | Álcool                | 3,887        | 1,4%  | 3,916            | 0,9% | 0,7       |
| smvp3   | Álcool                | 4,124        | 1,4%  | 4,284            | 0,3% | 3,7       |
| smvp4   | Álcool                | 4,377        | 0,6%  | 4,362            | 0,4% | -0,3      |
| smvp5   | Álcool+suco limão     | 4,239        | 0,6%  | 4,162            | 0,0% | -1,9      |
| smvp6   | 50% álcool e 50% maçã | 3,596        | 0,7%  | 3,504            | 1,4% | -2,6      |
| smvp7   | Arroz                 | 4,469        | 0,3%  | 4,638            | 0,0% | 3,6       |
| smvp8   | Maçã                  | 4,193        | 1,7%  | 4,162            | 0,0% | -0,7      |

\* %desvio = (média TitDrop – média volumétrica)/média volumétrica. 100

ponto de equivalência), aliado à diminuição da influência do analista no resultado (uma vez que após ele colocar a amostra no sistema, a titulação ocorre independentemente da presença do mesmo), que são muito importantes para a garantia da qualidade da análise. Além disso, o tempo gasto pelo analista para início da titulação é menos de 1 min, e ela ocorre independente de sua presença.

O titulador desenvolvido é bastante versátil, permitindo a realização de vários tipos de titulação, inclusive com outros sensores potenciométricos (sem necessidade de alterar o pHmetro ou o software utilizado) para titulações de precipitação, redox, complexométrica, ou mesmo com o acoplamento de outros equipamentos. Além disso, devido ao tipo de contador de gotas, reagentes coloridos também podem ser usados (iodo, permanganato etc.). Este titulador pode também ter aplicações didáticas muito interessantes.

## CONCLUSÃO

É apresentado um titulador automático simples e de baixo custo para obtenção de curvas de titulação potenciométrica, podendo-se, dessa maneira, registrar os dados da análise diminuindo a influência do analista, o que é importante em laboratórios com sistemas de qualidade.

O volume da gota é mantido constante e está associado à altura do reservatório e o número de mols de reagente por gotas é obtido com a titulação com padrão primário. Foram realizadas pelo menos 24 titulações sem a necessidade de recalibração do titulador.

A comparação do titulador com a titulação volumétrica clássica foi satisfatória com diferenças entre -2,6 e 3,9%.

## AGRADECIMENTOS

Aos auxílios financeiros FAPESP(06/52049-6 e 05/54617-2) e DAEE/FAEP, além de bolsas UMC/FAEP.

## REFERÊNCIAS

1. Terra, J.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 166.
2. Guenther, W. B.; *Química Quantitativa – medições e equilíbrio*, Blucher/EdUSP: São Paulo, 1972.
3. Lingane, J. J.; *Anal. Chem.* **1948**, *20*, 285.
4. Taylor, J. K.; *Quality Assurance of Chemical Measurement*, CRC: Boca Raton, 1987.
5. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed.,TLC: Rio de Janeiro, 2005.
6. Bacan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3ª ed., Blucher: São Paulo, 2001.
7. Willard, H.; Merritt, L.; Dean J.; *Análise Instrumental*, 2ª ed., Fundação C. Gulbenkian: Lisboa, 1974.
8. Ewing, G. W.; *Instrumental Methods in Chemical Analysis*, 5ª ed., McGraw Hill: New York, 1985.
9. Ko cielniak, P.; Kozak, J.; *Anal. Lett.* **2002**, *35*, 2159; Wójtowicz, M.; Kozak, J.; Ko cielniak, P.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *600*, 78.
10. Aquino, E. V.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; *Talanta* **2007**, *71*,1288; Ganzarolli, E. M.; Lehmkuhl, A.; Queiroz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 53.
11. Honorato, R. S.; Araujo, M. C. U.; Lima, R. A. C.; Zagatto, E. A. G.; Lapa, R. A. S.; Costa Lima, J. L. F.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *396*, 91; Aquino, E.; Rohwedder, J.; Pasquini, C.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 1921.
12. Cunha, I. B. S.; Pasquini, C.; *Analyst* **1992**, *117*, 905.
13. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Rice, E. W.; *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, 20ª ed., AWWA/APHA: Boca Raton, 1998.
14. Thomas, J. F. J.; Lynch, J. J.; *JAWWA* **1960**, *52*, 259; Larson, T. E.; Henley, L.; *Anal.Chem.* **1955**, *27*, 851.
15. Gran, G.; *Analyst* **1952**, *77*, 661; Gran, G.; *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 559; Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry*, 3ª ed., Wiley: New York, 1996.
16. Lima, A. C.; Olivo, S. L.; Silva, A. F. S.; Oliveira, A. F.; *Resumos do XII Encontro Nacional de Química Analítica*, São Luiz, Brasil, 2003.
17. Behring, J. L.; Lucas, M.; Machado, C.; Barcellos, I. O.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 493; Rowe, E. L.; *J. Pharm. Sci.* **1972**, *61*, 781.
18. Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.; *Fundamentos de Física*, 4ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 1996.
19. Oliveira, A. F.; Silva, A. F. S.; Tenan, M. A.; Olivo, S. L.; *Quim.Nova* **2007**, *30*, 224; <http://www.solucaoquimica.com>, acessada em Maio 2009.
20. Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*, LTC: Rio de Janeiro, 1974, vol. 2.
21. Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Deming, S. N.; Michotte, Y.; Kaufmann, L.; *Chemometrics: a textbook*, Elsevier: Amsterdam, 1988.