Rui Alexandre Santos Lapa

Licenciado em Ciências Farmacêuticas

INSTRUMENTAÇÃO E DETECTORES PARA POTENCIOMETRIA

Desenvolvimento e Aplicação

Universidade do Porto
PORTO
1994

Rui Alexandre Santos Lapa

Licenciado em Ciências Farmacêuticas

INSTRUMENTAÇÃO E DETECTORES PARA POTENCIOMETRIA

Desenvolvimento e Aplicação

Dissertação de candidatura ao grau de Doutor à Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

Universidade do Porto
PORTO
1994

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Química-Física da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

Resumo

Desenvolveu-se instrumentação, destinada a ser utilizada em metodologias potenciométricas, nomeadamente, um sistema de comutação de sinais originados por detectores potenciométricos, com controlo digital, um sistemas automático para realização de titulações potenciométricas, e uma montagem, destinada a executar a linearização de sinais analíticos, originados por detectores potenciométricos. Apresentam-se os pormenores de interligação do equipamento, o desenvolvimento de circuitos e os programas de controlo e aquisição dados, associados às montagens.

Construiram-se e avaliaram-se também, transdutores supersensíveis de ião, baseados na utilização da soma de potenciais, fornecidos por duas membranas sensoras, instaladas de forma, a poderem ser operados, de forma idêntica, aos usuais eléctrodos selectivos de ião. A sua aplicação foi feita, no doseamento de diversas espécies, por metodologias potenciométricas, nomeadamente na determinação de cálcio e de magnésio por titulação potenciométrica, potássio e nitrato por potenciometria directa. O estudo foi realizado em paralelo com eléctrodos selectivos de ião, no sentido de serem avaliados comparativamente, os dois tipos de detectores potenciométricos.

A instrumentação desenvolvida, foi aplicada à determinação de diversas espécies químicas, em amostras, em que esses doseamentos, são realizados, por rotina. Foram consideradas situações, em que a aplicação de metodologias potenciométricas, apresentava dificuldades, ou então, se tornava possível a automatização. Os resultados obtidos foram avaliados, comparativamente, com fornecidos por metodologias, correntemente utilizadas, em laboratórios de controlo.

Abstract

One developed instrumentation aiming its application in potentiometric methodologies. This instrumentation included a digital device for the commutation of the signals generated by potentiometric detectors, an automatic potentiometric titrator and an assemblage to perform the linearization of the potentiometric detectors analytical signals. It was also assembled and developed the required data acquisition and control software.

In this work were also developed and evaluated ion supersensitive transducers based on the sum of the potentials generated by two sensitive membranes, assembled in such way that they could be operated similarly to conventionally shaped ion selective electrodes. They were applied in the determination of different species by potentiometric methodologies, namely in the determination of calcium and magnesium by potentiometric titration and potassium and nitrate by direct potentiometry. The research was performed simultaneously with ion selective electrodes, in order to accomplished a comparative evaluation of both types of potentiometric detectors.

The instrumentation was also applied in the determination of some chemical species, which are currently analyzed in routine laboratories. In its application some situations were take into account like the existence of some difficulties restricting the utilization of potentiometric methodologies or when it was possible to automatize the procedure. The results were evaluated comparatively with those obtained with the conventional methodologies used in control laboratories.

Agradecimentos

À Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, por me ter aceite, como membro do corpo docente e pelos meios que disponibilizou.

À Fundação Gomes Teixeira e à Reitoria da Universidade do Porto, pelo apoio financeiro, que contribuiu, em parte, para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor José Luís Fontes da Costa Lima, meu orientador, pelos ensinamentos, amizade e compreensão que me tem dispensado.

À Paula, por razões já discutidas e também pela sua constante amizade.

Ao João pelo seu companheirismo, amizade, discussões , águas, cucas, etc.

À Dra. Isabel Cardoso, pela sua amizade e pelas suas histórias.

Ao Nuno Alçada, pela sua disponibilidade em todos os momentos.

Ao Agostinho, à Lúcia, Alberto, Salette, Beatriz e à Dra. Conceição e Dra Aida por toda a paciência, por aturarem as "ideias da noite anterior", e pelo companheirismo, que me dispensaram, e que tão importantes foram, ao longo deste tempo.

A todos, que por serem muitos, não é possível nomear, e que contribuiram directa ou indirectamente para a realização deste trabalho.

À Gina, Leonor, Madalena, Zé Carlos e ao Francelino pela sua disponibilidade em todos os momentos.

À Clara pela sua compreensão e carinho e também pela sua paciência.

Por último, muito em especial, aos meus Pais, pelo seu amor e carinho, e por tudo que me têm proporcionado.

ÍNDICE TEMÁTICO

Índice temático

Introdução Geral

1. - Enquadramento e objectivos gerais IG-1

2. - Organização da dissertação IG-3

Capítulo I

Instrumentação e transdutores analíticos

1.1. - Introdução 1-1

1.2. - Os sistemas analíticos 1-4

1.3. - A instrumentação 1-8

1.3.1. - A instrumentação de medida 1-10

1.3.2. - Actuadores 1-12

1.3.3. - Os computadores 1-14

1.3.4. - A instrumentação para potenciometria 1-15

1.4. - Alguns aspectos gerais dos transdutores analíticos 1-20

1.5. - Transdutores potenciométricos 1-23

1.5.1. - A evolução 1-23

1.5.2. - Bases de funcionamento 1-25

1.6. - Bibliografia 1-29

Capítulo 2

Aspectos gerais da parte experimental

2.1. - Introdução 2-1

2.2. - Aparelhagem 2-3

2.2.1. - Equipamento de medida 2-3

2.2.2. - Equipamento de adição de soluções e de amostragem 2-6

2.2.3. - Computadores utilizados 2-7

2.2.4. - Eléctrodos 2-7

2.3. - Reagentes e soluções 2-9

2.4. - Materiais utilizados na montagem de circuitos eléctricos e electrónicos 2-9

2.5. - Comunicação de dados 2-11

2.6. - Conversores de sinais utilizados 2-14

2.7. - Sistemas automáticos desenvolvidos 2-20

2.8. - Desenvolvimento de programas 2-23

2.8.1. - Programas destinados à execução da avaliação de eléctrodos selectivos 2-24

2.8.2. - Programas destinados à execução de metodologias potenciométricas 2-24

2.9. - Metodologias usadas na avaliação de sensores potenciométricos 2-26

2.10. - A avaliação de resultados 2-29

2.11. - Bibliografia 2-30

Capítulo 3

Comutador de detectores potenciométricos comandado por microcomputador

3.1. - Introdução 3-1

3.2. - Parte experimental 3-5

3.3. - Controlo 3-11

3.4. - Avaliação das características de funcionamento 3-14

3.4.1. - Ruído de comutação 3-14

3.4.2. - Estabilidade de funcionamento do circuito 3-14

3.5. - Aplicação do dispositivo comutador a montagens analíticas 3-17

3.6. - Conclusões 3-20

3.7. - Bibliografia 3-22

Capítulo 4

Titulador automático potenciométrico

4.1. - Introdução 4-1

4.2. - Parte experimental 4-5

4.2.1. - Aparelhagem utilizada 4-5

4.2.2. - Comunicação de dados e comandos 4-7

4.2.3. - Programas desenvolvidos 4-12

4.3. - Resultados e sua discussão 4-13

4.3.1. - A montagem desenvolvida 4-13

4.3.2. - Avaliação das características do titulador 4-16

4.4. - Conclusões 4-17

4.5. - Bibliografia 4-18

Capítulo 5

Determinação automática simultânea da acidez total, cloreto e fluoreto em vinagres

5.1. - Introdução 5-1

5.2. - Parte experimental 5-4

5.2.1. - Instrumentação e eléctrodos 5-4

5.2.2. - Reagentes e soluções 5-5

5.2.3. - Aquisição de dados e controlo do sistema 5-5

5.2.4. - Metodologias usadas como referência 5-7

5.3. - Resultados e sua discussão 5-9

5.3.1. - Comportamento dos eléctrodos 5-9

5.3.2. - Procedimento automático 5-11

5.3.3. - Determinação da acidez total, cloreto e fluoreto 5-13

5.4. - Conclusões 5-21

5.5. - Bibliografia 5-22

Capítulo 6

Amplificador de resposta para transdutores potenciométricos

6.1. - Introdução 6-1

6.2. - Parte experimental 6-6

6.2.1. - Materiais utilizados 6-6

6.2.2. - Equipamento de medida e teste 6-7

6.3. - Resultados e sua discussão 6-8

6.3.1. - Desenvolvimento da montagem 6-8

6.3.2. - Avaliação do circuito 6-10

6.4. - Conclusões 6-17

6.5. - Bibliografia 6-19

Capítulo 7

Transdutor supersensível de catião cálcio

7.1. - Introdução 7-1

7.2. - Parte experimental 7-6

7.2.1. - Equipamento e eléctrodos 7-6

7.2.2. - Reagentes e soluções 7-7

7.3. - Resultados e sua discussão 7-8

7.3.1. - Construção dos transdutores supersensíveis 7-8

7.3.2. - Avaliação comparativa das características de funcionamento das unidades construídas 7-10

7.4. - Conclusões 7-16

7.5. - Bibliografia 7-18

Capítulo 8

Determinação sequencial de cálcio e magnésio em soluções de hemodiálise por titulação, usando transdutores supersensíveis de ião cálcio

8.1. - Introdução 8.1

8.2. - Parte experimental 8-7

8.2.1. - Aparelhagem e eléctrodos 8-7

8.2.2. - Reagentes e soluções 8-7

8.2.3. - Metodologias usadas como referência 8-8

8.3. - Resultados e sua discussão 8-9

8.3.1. - Titulações potenciométricas automáticas 8-9

8.3.1. - Optimização da concentração de complexante de catião magnésio intermédio 8-10

8.3.2. - Procedimento analítico utilizado 8-10

8.4. - Conclusões 8-20

8.5. - Bibliografia 8-21

Capítulo 9

Transdutor supersensível de catião potássio

9.1. - Introdução 9-1

9.2. - Parte experimental 9-5

9.2.1. - Equipamentos e eléctrodos 9-5

9.2.2. - Reagentes e soluções 9-5

9.3. - Resultados e sua discussão 9-7

9.3.1. - Construção das unidades supersensíveis 9-7

9.3.2. - Avaliação das características de funcionamento 9-8

9.4. - Conclusões 9-14

9.5. - Bibliografia 9-15

Capítulo 10

Determinação de catião potássio em soluções parenterais por potenciometria directa usando transdutores supersensíveis de ião

10.1. - Introdução 10-1

10.2. - Parte experimental 10-6

10.2.1. - Aparelhagem e eléctrodos 10-6

10.2.2. - Reagentes e soluções 10-6

10.2.3. - Metodologias usadas como referência 10-7

10.3. - Resultados e sua discussão 10-8

10.4. - Conclusões 10-13

10.5. - Bibliografia 10-14

Capítulo 11

Transdutor supersensível de anião nitrato

11.1. - Introdução 11-1

11.2. - Parte experimental 11-4

11.2.1. - Equipamento e eléctrodos 11-4

11.2.2. - Reagentes e soluções 11-4

11.3. - Resultados e sua discussão 11-5

11.3.1. - Construção das unidades supersensíveis 11-5

11.3.2. - Avaliação das características de funcionamento 11-6

11.4. - Conclusões 11-12

11.5. - Bibliografia 11-13

Capítulo 12

Determinação de nitrato em águas naturais por potenciometria directa usando transdutores supersensíveis de ião

12.1. - Introdução 12-1

12.2. - Parte experimental 12-4

12.2.1. - Aparelhagem e eléctrodos 12-4

12.2.2. - Reagentes e soluções 12-4

12.2.3. - Metodologia usada como referência 12-5

12.3. - Resultados e sua discussão 12-6

12.3.1. - Traçado das curvas de calibração 12-6

12.3.2. - Determinação de anião nitrato em águas naturais 12-6

12.4. - Conclusões 12-12

12.5. - Bibliografia 12-13

Capítulo 13

Linearizador de sinais originados por detectores potenciométricos aplicados em análise por injecção em fluxo

13.1. - Introdução 13-1

13.2. - Parte experimental 13-5

13.2.1. - Materiais utilizados 13-5

13.2.2. - Bases de funcionamento do circuito conversor utilizado 13-6

13.2.3. - Equipamento de medida e teste 13-10

13.2.4. - Desenvolvimento de programas 13-10

13.3. - Resultados e sua discussão 13-12

13.3.1. - Construção do circuito 13-12

13.3.2. - Calibração do circuito conversor antilogarítmico 13-15

13.3.3. - Calibração e teste do circuito linearizador 13-18

13.3.4. - Adaptação do circuito conversor a montagens FIA 13-23

13.3.5. - Linearização numérica 13-23

13.4. - Conclusões 13-28

13.5. - Bibliografia 13-30

Capítulo 14

Determinação potenciométrica de cloreto em soluções parenterais por FIA com linearização dos sinais analíticos

14.1. - Introdução 14-1

14.2. - Parte experimental 14-3

14.2.1. - Reagentes e soluções 14-3

14.2.2. - Aparelhagem e eléctrodos 14-3

14.2.3. - Metodologias usadas como referência 14-4

14.2.4. - Circuito linearizador utilizado 14-4

14.3. - Resultados e sua discussão 14-5

14.3.1. - Avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares 14-5

14.3.2. - Desenvolvimento e avaliação da montagem FIA destinada à determinação de cloreto em soluções parenterais 14-10

14.3.3. - Determinação de cloreto em soluções parenterais 14-10

14.4. - Conclusões 14-16

14.5. - Bibliografia 14-17

Capítulo 15

Conclusões Globais

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

1. Enquadramento e objectivos gerais do trabalho

Apesar da grande variedade de instrumentação comercial actualmente existente, continuam a ocorrer numerosas situações em que não é possível encontrar equipamentos com as características mais adequadas à realização de determinações analíticas. Esta situação decorre, fundamentalmente, da pouca flexibilidade da associação dos equipamentos, das características de funcionamento que apresentam, e, muitas vezes da não existência de equipamento com as características pretendidas. Um exemplo desta situação é a área da potenciometria.

Apesar da evolução que os eléctrodos selectivos de iões têm sofrido, principalmente a partir da década de 60, e que permitiu a obtenção de unidades com boas características de funcionamento, existem no entanto potencialidades que podem ser exploradas.

O êxito da potenciometria é devido a vários factores, entre os quais a simplicidade de operação, o baixo custo e existência de eléctrodos selectivos para grande número de espécies, são exemplos. Estes factos só por si, justificam a necessidade de estudos que permitam não só melhorá-los como também adaptá-los a diversas situações analíticas em que possam ser aplicados.

Se o desenvolvimento de eléctrodos selectivos de iões e a sua adaptação às mais diversas situações analíticas tem sido alvo de estudo por numerosos grupos, o que é expresso pelo grande número de trabalhos publicados na área, existem, contudo, alguns aspectos que têm sido alvo de menor atenção, nomeadamente o desenvolvimento de instrumentação.

Por outro lado, se grande número de detectores potenciométricos apresentam características de funcionamento bem estabelecidas, que permitiu a sua adaptação a grande número de determinações analíticas, a maioria dos estudos, nesta área, focam principalmente os aspectos relacionados com o desenvolvimento de sistemas sensores, processos de construção e aplicação. Os aspectos relacionados com o incremento de sensibilidade têm sido alvo de menor atenção.

Neste sentido, apresenta-se nesta dissertação, o trabalho desenvolvido na área da instrumentação e detectores potenciométricos. Conjuntamente, é apresentada a sua aplicação em montagens analíticas, destinadas a determinação de espécies em matrizes reais. Sempre que possível, tentou-se abranger situações correntemente encontradas em laboratórios de rotina.

2. Organização da dissertação

Esta dissertação foi organizada em capítulos, num total de quinze. A ordenação utilizada teve o intuíto de apresentar de forma sequencial, o desenvolvimento de equipamento, o estudo e desenvolvimento de detectores potenciométricos e a sua aplicação a matrizes reais.

No capítulo 1 apresenta-se de uma forma geral a temática da instrumentação e dos detectores analíticos, realçando-se algumas particularidades associadas à potenciometria.

No capítulo 2 apresentam-se os aspectos gerais da parte experimental, sendo referida a instrumentação, as técnicas analíticas, os sistemas de comunicação de dados, as montagens e os programas, utilizados nos trabalhos que se apresentam na dissertação.

No capítulo 3 descreve-se o desenvolvimento de um dispositivo com controlo digital, que permite a selecção de diferentes detectores potenciométricos.

No capítulo 4 refere-se o desenvolvimento de um sistema analítico destinado à execução de determinações multiparamétricas, usando metodologias potenciométricas. Abordam-se também alguns aspectos associados à interligação de equipamento e desenho de montagens analíticas.

No capítulo 5 descreve-se a aplicação do sistema analítico automático, referido no capítulo 4, a uma situação concreta de laboratório, nomeadamente na determinação de um conjunto de espécies químicas, em vinagres.

No capítulo 6 apresenta-se o desenvolvimento de equipamento que, quando associado a detectores potenciométricos, permite um aumento da sua sensibilidade, relativamente aos eléctrodos selectivos de iões.

Os capítulos 7 e 8 referem o desenvolvimento de transdutores supersensíveis de catião cálcio e a sua aplicação no doseamento conjunto de catião cálcio e de catião magnésio, em soluções de hemodiálise.

Nos capítulos 9 e 10 descreve-se a montagem e estudo de transdutores

supersensíveis de catião potássio, e a sua aplicação no doseamento desse ião por potenciometria directa, em soluções parenterais de grande volume.

Os capítulos 11 e 12 referem a montagem de transdutores supersensíveis de anião nitrato, e a sua aplicação no doseamento desse anião em águas naturais, matrizes, em que o doseamento feito por potenciometria directa apresenta algumas dificuldades, quando realizada por esta metodologia analítica.

No capítulo 13 descreve-se o desenvolvimento de um dispositivos linearizador de sinais, fornecidos por detectores potenciométricos, e a sua aplicação a montagens analíticas, baseadas na análise por injecção em fluxo. A aplicação do circuito desenvolvido é descrita no capítulo 14, em que se apresenta o desenvolvimento de uma montagem baseada na análise por injecção em fluxo, destinada à determinação de anião cloreto, em soluções parenterais.

Finalmente, no capítulo 15, faz-se uma apreciação global dos resultados referidos na dissertação, e que foram sendo apresentados de forma parcial no fim de cada capítulo.

CAPÍTULO 1

INSTRUMENTAÇÃO E TRANSDUTORES ANALÍTICOS

CAPÍTULO 1

INSTRUMENTAÇÃO E TRANSDUTORES ANALÍTICOS

1.1. Introdução

O conhecimento de um sistema químico, é uma tarefa que requer grande planificação e obriga ao recurso a diversas estratégias, em função da complexidade, diversidade e propriedades intrínsecas das espécies presentes.

Se em algumas situações se torna necessário executar um estudo exaustivo sobre determinada matriz, com o intuito de se conhecer a sua composição, tanto em termos quantitativos como qualitativos, na maior parte das situações, visa-se, fundamentalmente, a quantificação apenas de um ou de alguns constituintes, sendo esta a situação mais correntemente encontrada nos laboratórios que efectuam determinações analíticas, de rotina.

A informação sobre um sistema químico, é obtida, normalmente, de forma indirecta, tendo como base a determinação de uma ou de mais propriedades de espécies químicas presentes, como por exemplo, a extensão da absorção de radição electromagnética ou de propriedades electroquímicas.

A selecção de uma propriedade, que permita avaliar uma determinada espécie química, nem sempre é uma tarefa simples, tornando-se por vezes necessário precedê-la de técnicas separativas, que, conjuntamente com a avaliação da propriedade a ser medida, possibilite realizar essa quantificação. Alternativamente, o recurso à avaliação de propriedades específicas de determinados constituintes, permite em algumas situações, ultrapassar alguns problemas. A quantificação através das propriedades ditas não específicas, como por exemplo, o índice de refracção ou a condutividade eléctrica, é normalmente reservada para situações em que a associação de processos separativos possibilite a sua aplicação.

Assim, a quantificação das espécies químicas presentes numa determinada matriz, requer uma planificação cuidada, em termos dos procedimentos analíticos, nomeadamente, no estabelecimento da sequência de operações a utilizar, no sentido de aplicar os processos de doseamento que melhor se adaptem à medida de uma propriedade desse componente, e, sempre que possível, minimizar a interferência de outras espécies. Tais objectivos, nem sempre fáceis de atingir, exigem um prévio conhecimento dos sistemas, ou alternativamente impõem o recurso a soluções de compromisso. Outros aspectos, como sejam os relacionados com os custos de operação e treino dos operadores, devem também ser atendidos, e daí, que o bom senso deva presidir ao desenho e implementação de sistemas analíticos, de modo a compatibilizar todos os aspectos referidos, sem no entanto comprometer a qualidade dos resultados.

Ao longo do tempo, os problemas associados a aspectos tão diversos como a investigação, os processos de fabrico e o controlo de qualidade, têm vindo a tornar-se mais complexos, o que tem motivado o desenvolvimento e o aparecimento de sistemas analíticos baseados em novas concepções. A noção de "esquema analítico" é um conceito actualmente utilizado para traduzir os vários níveis de intervenção, exigidos no desenvolvimento de um sistema analítico, desde a compatibilização de condições químicas, passando pela selecção, ou, até à concepção de equipamento e sensores, e estende-se pelos domínios da automatização e da automação.

Se durante anos, a química analítica foi uma matéria estanque, actualmente, várias áreas participam no estabelecimento de esquemas analíticos eficazes, capazes de

darem resposta às necessidades de diversos laboratórios, ao mesmo tempo que originam resultados de boa qualidade, de forma a respeitarem as exigências típicas das áreas em que os laboratórios se integram.

1.2. Os sistemas analíticos

A noção de montagem analítica, tem vindo a ser substituída pela de sistema analítico, no sentido de abarcar diversos aspectos, como a definição de condições químicas até aos sistemas de controlo, passando pela instrumentação e sensores. Estas alterações são por vezes tão profundas, que obrigam, frequentemente, à reformulação de alguns conceitos.

No desenvolvimento de um sistema analítico, podem ser considerados, basicamente, dois conjuntos de tarefas: a planificação do procedimento analítico, tendo por base a concepção teórica do sistema químico e os modelos analíticos a implementar; a realização do sistema analítico e o seu teste. O primeiro engloba a definição de objectivos, a selecção das técnicas analíticas, dos métodos de amostragem e de tratamento da informação. O segundo, fundamentalmente experimental, permite avaliar o modelo planificado, o qual reflectirá os defeitos e vantagens do primeiro grupo de tarefas. A aceitação do sistema analítico será tomada após esta fase. No caso deste apresentar deficiências, reiniciar-se-á todo o processo, até que os resultados por ele fornecidos, indiquem ser adaptado aos fins pretendidos.

Ocorrem contudo situações em que se torna difícil a concepção de um sistema analítico e, daí, especial atenção deva ser colocada na planificação do modelo, na avaliação de alternativas e possibilidades de simplificação, de forma que o sistema analítico resultante, seja suficientemente dimensionado, de modo a poder constituir uma alternativa realista, para a realização das determinações pretendidas.

Se o desenvolvimento de um esquema analítico é uma etapa crucial no estabelecimento de um sistema analítico, a instrumentação ocupa lugar de relevo, uma vez que a dependência da capacidade operacional da instrumentação é um aspecto fulcral.

Actualmente, existe uma tendência para um conceptualização modular do equipamento, entendendo-se por módulo, um ou mais componentes que executam uma determinada tarefa [1]. Por sua vez, cada um dos módulos pode ser subdividido em

termos de elementos constituintes, executando cada um determinada operação, e que, no seu conjunto permitem o funcionamento do módulo de que fazem parte. Por sua vez, cada um desses elementos deve ser alvo de atenção especial, uma vez que da criteriosa selecção, instalação e calibração de cada um deles, depende o correcto funcionamento do módulo. Se em alguns módulos analíticos o número de elementos é reduzido, outros porém, apresentam elevada complexidade, fundamentalmente por serem muitos, o número de elementos constituintes.

Como é sabido, de uma forma geral, quanto mais simples são os equipamentos, melhores características de fiabilidade e robustez apresentam. Daí que, como corolário, se possa afirmar, que sempre que possível, um módulo analítico deva possuir apenas os elementos necessários, de forma a garantir a execução de uma operação adequada às necessidades. Por outras palavras, a simplificação deve ser um objectivo sempre presente na concepção de equipamento.

Na concepção de um módulo analítico, é de atender a várias características, nomeadamente à precisão, estabilidade e robustez na associação dos diferentes sub--módulos, e, sempre que possível, optar pela facilidade de operação. A possibilidade de controlo remoto deve também ser considerada, não esquecendo que a optimização, no sentido da simplificação e redução do número de elementos envolvidos em cada módulo deve ser contemplada.

Um outro aspecto, actualmente relevante nos sistemas analíticos, é o seu controlo. Se há alguns anos o controlo de um instrumento, era executado quase necessariamente, de forma manual, com a evolução da electrónica e, principalmente com a implantação da electrónica digital, o controlo automático, através de circuito analógico ou simplesmente através de programa, passou a ser correntes na maioria da instrumentação. Apesar de cada uma destas formas de controlo poder existir, individualmente, num determinado instrumento, é frequente ocorrerem conjuntamente, sendo mesmo usual a inclusão dos vários modos de controlo em alguns equipamentos. Têm-se no entanto vindo a verificar tendências, no sentido do controlo ser executado simplesmente através de programa, existindo grande variedade de equipamentos em que esta opção se apresenta como a única disponível. No entanto, as mais variadas combinações são encontradas em instrumentos comerciais. Refira-se a este propósito,

que no controlo manual, o operador actua directamente sobre o instrumento e, no automático, o controlo decorre segundo um algoritmo previamente fornecido à unidade de comando, cuja existência, no instrumento passa a ser necessária, podendo este ser transferido na forma de programa ou a partir de indicações de quantidades analógicas.

Nos últimos anos, a incorporação de dispositivos com funcionamento digital na instrumentação, tem vindo a tornar-se uma constante. Para isso vários factores contribuiram, nomeadamente a maior imunidade ao ruído, o menor custo e maior fiabilidade e robustez, que permitem, relativamente à electrónica analógica. Esta tendência afirmou-se de tal forma, que é corrente, por exemplo, nos instrumentos de medida, a utilização de uma etapa amplificadora e um conversor analógico/digital, a que é acoplado directamente um microcomputador. Este sistema tem menores custos, é mais simples e fiável, tendo merecido acolhimento por parte dos laboratórios.

A electrónica digital tem vindo também a ser aplicada, de forma semelhante, aos actuadores. Nestes, a opção pelo controlo digital, revelou vantagens em termos de simplicidade, custo e facilidade de comando a partir de unidades de controlo e aquisição de dados de funcionamento digital, nomeadamente microcomputadores.

Paralelamente à instrumentação, os transdutores constituem outro grupo de módulos fundamentais em qualquer sistema analítico. Se, clàssicamente, a realização de determinações analíticas era baseada na observação de propriedades observáveis pelo experimentador, tal foi sendo transposto para a instrumentação. Assim, surgem dispositivos destinados a executarem a transdução num sinal eléctrico do valor de uma variável "sentida", pelo elemento sensor do transdutor, o que veio permitir o aparecimento de métodos analíticos, baseados em medidas, apenas passíveis de serem executados por instrumentos.

Se por um lado a instrumentação e os transdutores têm evoluido de forma nítida, tem surgido uma tendência para o desinteresse por parte dos operadores, acerca dos aspectos com eles relacionados, talvez motivada pelo tipo de soluções comerciais disponíveis. A menor percepção do processo de transdução, dos elementos de medida, e da sua aplicabilidade, origina muitas vezes o recurso a soluções com custos elevados, e nem sempre as mais adequados em termos de sensibilidade e selectividade. O reverso

desta situação, não significa o conhecimento detalhado do funcionamento de todos os módulos constituintes de um sistema analítico, mas sim um conhecimentos dos módulos constituintes dos quais dependem os resultados analíticos.

1.3. A Instrumentação

Se o conhecimento químico é a base de criação de qualquer projecto analítico, a sua implementação passa, obrigatoriamente, pela utilização de instrumentos. Apesar de ser difícil de definir o conceito de instrumento, pode-se, de uma forma simples, assumir, que é um dispositivo, peça ou aparelho, que executa uma determinada tarefa, necessária à execução de uma determinada metodologia. Excluem-se neste conceito, por necessidade de sistematização, os transdutores.

A determinação de espécies químicas, se bem que, inicialmente, recorresse a instrumentação elementar, ao longo do tempo foi retirando de outras áreas, conceitos, materiais e tecnologia, que foram permitindo potenciar a sua intervenção no processo analítico.

A partir principalmente dos anos 60, com o desenvolvimento da electrónica e da electrotécnia, novos equipamentos surgiram e, com eles, novas potencialidades foram sendo reveladas. A este respeito refira-se que, técnicas analíticas quase abandonadas, dada a sua complexidade de execução ou falta de sensibilidade, foram reactivadas nos últimos anos. Esta associação teve repercussão tanto na qualidade dos resultados obtidos, na variedade de determinações e também nos custos associados.

De uma forma geral, pode-se dividir a instrumentação em dois grandes grupos: um, constituído pelos instrumentos ditos de medida e outro, pelos actuadores, ou seja, aqueles que agem sobre o sistema [2]. Tal divisão não é por vezes muito nítida, uma vez que, é corrente, um mesmo instrumento possuir actuadores e unidades de medida. No entanto, uma divisão modular, facilmente permite realizar a sistematização.

A interacção de instrumentação e transdutores, pode ser a mais diversa [3, 4], no entanto, um esquema simplificado engloba, fundamentalmente, uma fase de medida e um fase de actuação, podendo entre eles, existir ou não, interacção (Fig 1.3.1.). O elemento de associação que, por sua vez, realiza a aquisição de dados e controlo, pode ser por exemplo, um controlador programável ou um computador.

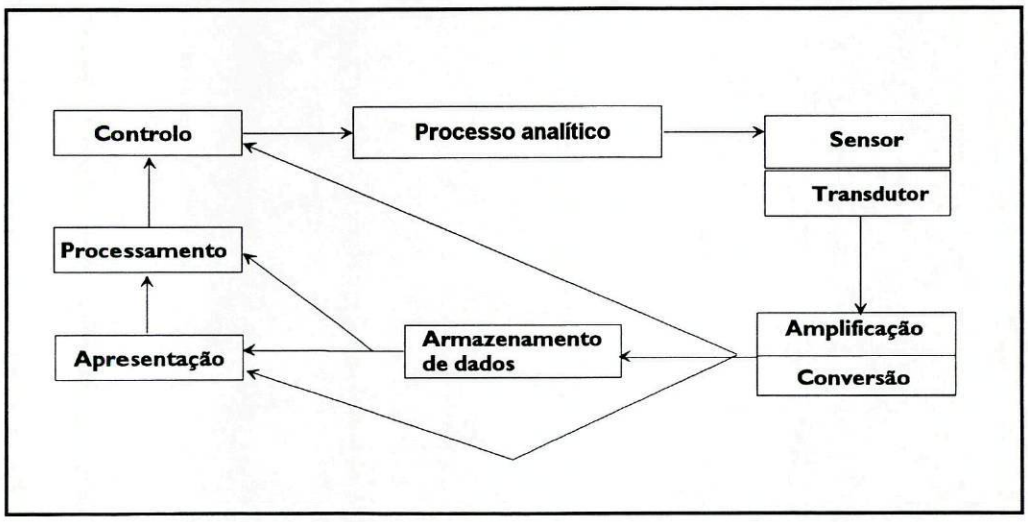


Figura 1.3.1. - Esquema de interacção entre os diversos módulos analíticos

1.3.1. A instrumentação de medida

Os instrumentos de medida, apesar de poderem apresentar configurações muito variáveis, possuem elementos comuns, que permitem a transformação de um sinal eléctrico proveniente de um transdutor, num outro, com as características necessárias para que possa ser percepcionado pelo experimentador. Uma etapa amplificadora, uma etapa conversora e uma unidade de apresentação dos resultados, são os elementos básicos de um equipamento de medida. Estes módulos, se bem que sejam os usados na maioria da instrumentação, podem variar em número, como por exemplo, no caso em que o processo de conversão produz uma informação a ser enviada a um elemento de aquisição de dados, no caso em que não se torna necessário a utilização de um processo de conversão do sinal obtido no módulo de amplificação, ou mesmo nos casos em que a etapa amplificadora é evitada. No entanto, estas situações, são cada vez menos frequentes, e são encontradas em instrumentos de concepção muito particular.

O elemento de amplificação do sinal analítico, fornecido por um transdutor, é um elemento fundamental num instrumento de medida. Das suas características de funcionamento depende, tanto a qualidade desse sinal, como, em muitos casos, o correcto funcionamento do próprio transdutor.

A grande evolução, em termos de circuitos amplificadores, foi introduzida com o aparecimento dos circuitos integrados (CI) e, principalmente, com os designados amplificadores operacionais (AO). Estes circuitos, uma vez que possuem características de funcionamento muito estáveis, grande imunidade ao ruído, serem disponíveis comercialmente e serem de baixo custo, tornaram-se, ràpidamente, um elemento constante nos módulos de amplificação. Outras características, que lhe foram sendo introduzidas, aumentaram ainda mais a sua utilização, nomeadamente a inclusão de transístores de efeito de campo (FET), com elevada impedância de entrada, e a utilização de tecnologias, que permitem elevada velocidade de funcionamento e baixo consumo, que os tornaram ainda mais atractivos. A facilidade de modulação de resposta, ou seja, de alteração da função de transferência, de forma a adequá-la às necessidades específicas da montagem, é fàcilmente executável por associação externa de elementos passivos, o

que os torna muito versáteis e de simples instalação. Além disso, permitem também executar diversas operações básicas, como diferenciação, integração, entre outras, o que aumenta mais ainda a sua aplicabilidade. Em alternativa, o recurso a outros dispositivos amplificadores, p.e. a válvulas termoiónicas, constitui ainda uma possibilidade.

Após amplificação, torna-se normalmente necessário a utilização de um elemento conversor, que permite que o sinal obtido no módulo de amplificação, adquira as características necessárias a poder ser utilizado no módulo de leitura. O processo de conversão pode ser muito diverso, desde a simples conversão do sinal, num outro, com características idênticas mas de amplitude diferente, até à conversão digital. Esta transformação do sinal é responsável, em muitos instrumentos de medida, por uma parte significativa da electrónica neles utilizada, e constitui um processo crucial, na transferência de sinal, para o módulo de leitura.

No sentido da opção por soluções, que visam a simplificação da instrumentação, a conversão analógica/digital, é correntemente utilizada. No entanto, nem sempre o sinal amplificado, pode ser directamente utilizado pelo circuito conversor analógico/digital (A/D), obrigando à utilização, de conversores adicionais, em função do tipo de sinal disponível. A inclusão, nesta etapa, de circuitos osciladores, rectificadores, descriminadores, diferenciadores, é usualmente uma constante nos instrumentos actuais. Ocorrem porém situações em que, teoricamente, o sinal proveniente do elemento amplificador pode ser directamente transferido para o módulo de leitura, sem necessidade da etapa de conversão. Porém, dada a tendência actual da utilização de visores numéricos na apresentação dos valores da medida, a presença deste elemento tem-se tornado uma constante.

Os elementos de medida têm sofrido uma evolução bastante nítida, decorrente das novas possibilidade que novos materiais e a electrónica têm vindo a permitir. Se a utilização de um microamperímetro como módulo de leitura foi, durante muito tempo, o mais utilizado, a sua utilização tem vindo a diminuir, à medida que outras soluções foram sendo encontradas. Uma vez que os erros cometidos pelo observador na apreciação de um valor, são correntes, quando se utilizam este tipo de módulos, e dada a maior facilidade de leitura de dados apresentados, numéricamente, a utilização de visualizadores

numéricos, tanto baseados em diodos emissores de luz como em matrizes de cristais líquidos, tem vindo a ser utilizados na maioria da aparelhagem.

Mais recentemente, com a divulgação dos microprocessadores, a utilização de écrans, tanto baseados na utilização de tubos de raios catódicos, matriz de díodos e de cristais líquidos, tem sido amplamente divulgada. Da sua utilização, resultou uma melhoria nos processos de apresentação de dados, uma vez que, além da apresentação numérica, estes dispositivos vieram permitir o recurso à apresentação gráfica.

Uma outra estratégia, e que mais adiante se referirá com mais detalhe, é a associação de microcomputadores aos instrumentos de medida. Esta associação, uma vez que pode ser executada de forma simples, tem cativado os experimentadores de tal forma que, é usualmente, uma alternativa proposta pelos fabricantes. Em termos do instrumento de medida propriamente dito, este, apenas requer a inclusão do elemento de amplificação e de conversão, sendo uma delas analógica/digital, podendo mesmo ser evitado o elemento de leitura. Como resultado, obtêm-se módulos mais simples e baratos e, na maior parte das vezes, mais robustos e fiáveis.

1.3.2. Actuadores

No que se refere a actuadores, os módulos essenciais são constituídos por uma unidade de controlo, uma unidade de potencia e uma unidade de actuação.

Os módulos de controlo podem ser tão diversos, como um simples botão de accionamento manual, ou até um computador. Em qualquer dos casos, este módulo inicia o processo e termina-o, podendo ainda incluir operações adicionais como sejam, por exemplo, a indicação do sentido de actuação, alternância ou não do actuador e ainda sofrer retrocontrolo a partir de módulos sensores associados. Tal sucede, por exemplo, no caso em que um aumento da corrente de retorno do actuador ultrapassa determinado limite, e, simplesmente, o módulo de controlo interrompe a operação.

Também os módulos de controlo têm vindo a sofrer modificações, à medida

que a electrónica tem evoluido. Se, inicialmente, o processo de controlo era totalmente dependente do operador, cada vez mais o controlo automático é uma constante. Actualmente, é prática corrente, a utilização de microprocessadores geridos por programa interno, sendo usual a utilização de microcomputadores.

Se o módulo de controlo comanda a actuação a partir de sinais eléctricos, e sendo estes de pequenas intensidades, torna-se necessário a incorporação de módulos de potência. As correntes nele originadas serão as aplicadas no módulo actuador. A constituição deste módulo pode ser baseada, simplesmente, na utilização de transístores controlados a partir dos sinais que lhe chegam do módulo de controlo, até à inclusão de circuitos de disparo de elementos electrónicos para elevadas correntes, como por exemplo, SCR (Silicon Controlled Rectifier) ou TRIAC (TRIode AC).

O módulo actuador pode ter a configuração mais diversa, mas, genèricamente, possui motores e/ou electroímanes. Os motores utilizados podem, por sua vez, ser de vários tipos, desde os motores de corrente contínua síncronos, até motores alternos assíncronos, passando pelos passo-a-passo de elevado número de inductores e com elevada precisão de movimento.

É evidente que a complexidade do módulo de potência a utilizar depende do tipo de actuador utilizado, que, por sua vez, deve ser seleccionado consoante a tarefa que deve realizar. Assim, se na actuação de um electroíman, apenas se torna necessário um único elemento, como por exemplo, um transístor ou um "relay", no caso de um motor passo-a-passo torna-se necessário a inclusão de controladores próprios integrados que executem o sincronismo de rotação do motor, além do sentido de rotação, gerindo ainda a comunicação de dados com o módulo de comando.

Alguns aspectos devem ser considerados na escolha do tipo de actuadores a utilizar. Entre eles refira-se a potência que devem possuir para a realização de determinada tarefa. Este factor é preponderante, na opção, por determinado actuador. Por exemplo, para potências elevadas a utilização de motores alternos ou passo-a-passo, passa a estar comprometida e, a opção por motores contínuos, passa a ser a alternativa, aumentando, no entanto, a complexidade do circuito de potencia e controlo, apesar da redução do preço do próprio actuador.

Existe, actualmente, uma tendência, para a utilização de motores passo-a-passo,

uma vez que, sendo o seu controlo numérico, torna-se simples de implementar a partir de microcomputadores. No entanto, em montagens que exijam elevado rigor de actuação e elevadas potências, a opção por motores contínuos, se bem que mais complexa e de custo mais elevado, pode constituir uma possibilidade.

1.3.3. Os computadores

Os microprocessadores vieram provocar enormes alterações, tanto em termos de controlo, como no respeitante ao tratamento de informação, o que permitiu melhorar características de funcionamento da instrumentação, tornando-a mais atractiva e de simples utilização.

O desenvolvimento de microcomputadores, principalmente a partir dos anos 80, e o estabelecimento de arquitecturas padronizadas, veio permitir que o desenvolvimento de "software" dedicado aos mais diversos fins, fosse feito de forma a ser utilizado por grandes grupos de utilizadores. Estes factores foram responsáveis pela sua grande divulgação, passando estes equipamentos a ser uma presença constante em todos os ambientes de trabalho, nomeadmente nos laboratórios.

À medida que os microcomputadores foram evoluindo, a utilização de microprocessadores no controlo e aquisição de dados, em equipamentos analíticos, começa a ser substituida pela utilização de microcomputadores, que passam a ser associados a instrumentação usual, de que resultou a redução dos custos de instalação, a rentabilização e o aumento da operacionalidade dos equipamentos.

O êxito dos microcomputadores, nos laboratórios, é devido a vários factores, entre os quais, a inclusão em arquitecturas padronizadas de portas de comunicação e o aparecimento, no mercado, de circuitos, destinados a serem associados a microcomputadores, que realizem conversões analógico/digitais e digitais/analógicas. Estes foram decisivos para que a associação de microcomputadores a instrumentos de laboratório, pudesse ser feita de forma simples e por pessoal com pouco treino.

Uma vez que os microcomputadores são baratos, fiáveis e resistentes às condições de trabalho dos laboratórios, permitem controlar sequência de operações em função de algoritmos pre-programados, fazer aquisição e tratamento de dados e apresentar, de forma totalmente autónoma, os resultados obtidos no processo analítico, cativaram, de imediato, a atenção de todos os laboratórios e são actualmente considerados instrumentos de laboratório, a par de todo o restante equipamento classicamente considerado como tal.

Possuindo os microcomputadores grande capacidade e velocidade de cálculo e podendo estes ser interligados com diferentes módulos actuadores e transdutores, tornaram-se, ràpidamente, alvo de atenção, em termos de automatização e de automação. A acrescentar a esta situação, existe ainda a possibilidade de execução de multitarefas em tempo praticamente real, o que permite elaborar sistemas interactivos de análise e controlo, ao mesmo tempo que possibilitam a interacção com o experimentador.

1.3.4. A instrumentação para potenciometria

Tudo o que foi referido acerca de sistemas analíticos, bem como sobre módulos de medida e actuadores, pode ser transposto para a instrumentação usada nas técnicas potenciométricas. No entanto, alguns aspectos são de realçar, nomeadamente os relacionados com a instrumentação de medida e actuadores, sistemas de adição e controlo, e aquisição de dados.

Durante muitos anos o método de compensação de Poggendorf foi o usado para efectuar as medidas em potenciometria. Este método de medida, se bem que no ponto de compensação evitasse o fluxo de corrente no circuito, era, no entanto, moroso e de difícil aplicação ou mesmo inaplicável, no caso de se usarem eléctrodos com membranas de elevada resistência (como por exemplo, o eléctrodo de membrana de vidro sensível ao protão). No entanto, uma vez que os eléctrodos então utilizados eram principalmente eléctrodos activos, o processo de medida era funcional, tendo sido utilizado

em diversos tipos de equipamentos de medida comerciais [6].

O aparecimento de circuitos designados de estado sólido veio trazer melhorias significativas ao processo de medida de potenciais. O aparecimento de circuitos amplificadores de muito alta impedância de entrada, permitiu realizar o que passou a designar-se por pHmetros "de leitura directa". Estes instrumentos vieram permitir uma simplificação do processo de medida, uma redução do tempo necessário à sua execução e também um aumento da precisão e exactidão, com que, a partir daí, foi possível passar a efectuar as medidas de potencial de uma célula galvânica, de forma pràticamente independente da resistência da própria célula [7].

No sentido de aumentar a operacionalidade destes instrumentos, foi-lhe associado, inicialmente, um circuito de conversão dos valores de potencial em unidades de pH e mais tarde em valores de pX (cologarítmo da actividade do ião), de forma a que o experimentador após a fase de calibração, obtivesse directamente as leituras dos valores da actividade da espécie em medida.

De uma forma geral os pHmetros são usados em medidas associadas a técnicas potenciométricas. No entanto, a aplicabilidade destes instrumentos pode ser estendida para outras técnicas analíticas, bastando apenas que lhe sejam associados circuito externos. Torna-se dessa forma possível avaliar correntes, frequências, capacitâncias ou indutâncias.

É corrente designar os decimilivoltímetro por potenciómetros, o que, em termos de instrumentação analítica, não coloca o problema da possível confusão com o nome genericamente dado às resistências de valor variável, sendo, então, o conceito associado à de um voltímetro de muito alta impedância de entrada, requerido para efectuar medidas de sinais provenientes de transdutores potenciométricos, nomeadamente os fornecidos pelos eléctrodos selectivos de iões. O termo pHmetro refere por sua vez um potenciómetro que permite efectuar as leituras em valores de pH, após realização da calibração do eléctrodo selectivo de protão, sendo muitas vezes generalizado ao conceito de decimilivoltímetro.

Podendo o sinal obtido, após o electrómetro, ser convertido (processado) ou não, o seu valor tem, num último estágio, de ser apresentado ao operador. Para tal podem ser usados vários tipos de elementos, desde um simples microamperímetro até

a um visor digital (display), podendo, neste caso, a apresentação do valor correspondente ao sinal ser feita em termos numéricos. Para que tal seja possível, torna-se necessário uma fase de conversão do sinal analógico num sinal digital. É corrente os potenciómetros, actualmente disponíveis no mercado, apresentarem, externamente, os dois tipos de sinais ou seja, possuirem uma saída do valor analógico correspondente à medida em termos de potencial, e o sinal digital que corresponde à quantidade numérica do mesmo valor, ou então, do valor da grandeza, para cuja escala foi transposta a medida de potencial.

Uma vez que se tornou necessário padronizar os sinais digitais, no sentido de simplificar a interligação de equipamento, surgiram vários padrões entre os quais o RS-232C e IEEE488, são dos mais frequentes [8].

Com a divulgação dos microprocessadores e devido ao baixo custo que apresentam, vários construtores optaram por inclui-los nos potenciómetros, permitindo dessa forma, simplificar não só o circuito de conversão de valores, como também o processo de calibração e de comunicação de dados, que de outra forma exigiria um maior número de componentes electrónicos. O controlo do microprocessador é normalmente feito a partir de um programa fixo em memória do tipo EPROM, pelo que, alterações dos algoritmos, podem ser executadas por reprogramação da memória ou simplesmente pela sua substituição.

Outros módulos têm também papel importante nas metodologias potenciométricas, como é o caso das buretas automáticas, as bombas de circulação e os amostradores automáticos. Existe actualmente grande variedade de dispositivos comerciais baseados nos mais variados princípios de funcionamento, o que permite seleccionar o que melhor se adapta às montagens que se pretendem estabelecer.

No caso das buretas automáticas, destinando-se à adição de soluções, o seu funcionamento de uma forma geral é baseado na movimentação de um êmbolo de uma seringa ou sistema análogo, podendo dispensar quantidades diversas de uma determinada solução. Assim, a quantidade mínima e máxima que permitem movimentar, bem como a possibilidade de controlo remoto e de preferência digital, devem ser tomados em atenção, de forma que se possam adaptar a várias montagens analíticas e garantir a necessária precisão de adição.

Nas situações em que se usam montagens analíticas baseadas na movimentação contínua de soluções, necessita-se utilizar elementos propulsores, como por exemplo, bombas mecânicas, sistemas propulsão a gás ou gravítico. O recurso a bombas peristálticas se bem que seja frequente por ser uma uma solução económica e de simples operação, apresenta diversos problemas, nomeadamente flutuações periódicas do caudal e estabilidade do mesmo ao longo do tempo, sendo por isso de considerar com reservas. O recurso a bombas centrífugas ou de pistão, é uma alternativa que, apesar de mais onerosa, permite ultrapassar alguns dos problemas referidos.

A associação de módulos para movimentação contínua de soluções, deve ter em atenção a facilidade com que pode ser executado controlo remoto sobre eles. Sem dúvida, que a opção por bombas accionadas por motores do tipo passo-a-passo, é, *a priori,* de considerar, uma vez que tal pode ser feita de uma forma simples e sem necessidade de grande número de elementos adicionais. É evidente que a opção por módulos pneumáticos, como sejam por exemplo os propulsionados por gases ou líquido imiscível, é problemática, uma vez que exige controladores nem sempre de fácil associação às unidades de controlo. Tal se aplica também aos sistemas gravíticos que, além de apresentarem problemas de controlo, permitem apenas caudais moderados e com pequena possibilidade de alteração.

A amostragem automática, se bem que muitas vezes descurada em muitos sistemas analíticos, é um aspecto fundamental, quando se pretende uma redução de pessoal ou do trabalho requerido à realização de determinações analítica. Além de mais, torna-se um módulo indispensável na concepção de qualquer sistema automático ou automatizado.

Podendo os amostradores automáticos apresentar a mais diversa configuração, em termos de potenciometria, as opções possíveis, são menos vastas, dada a morfologia dos transdutores potenciométricos usualmente utilizados, o que obriga a respeitar necessidades específicas de operação. Os amostradores baseados na movimentação de recipientes até aos detectores, ou a movimentação dos sensores até aos recipientes, são os mais utilizados.

Alguns amostradores comerciais, para potenciometria, são baseados na

movimentação dos recipientes, contendo as soluções, até ao ponto onde se encontram os detectores, pontas de adição e agitadores, podendo essa movimentação ser baseada em pratos circulares ou tipo "tapete rolante". Em qualquer dos casos, a movimentação vertical do conjunto de eléctrodos, pontas de adição e agitadores, é sempre uma necessidade. Talvez que a opção por movimentar com vários graus de liberdade os eléctrodos e restantes elementos, sem movimentação dos recipientes, possa ser uma simplificação por que se possa optar com vantagens. No entanto, como já foi salientado, os custos de instalação relativamente às vantagens obtidas, deve ser um binário a ter em atenção.

Em resumo, a instrumentação desempenha um papel preponderante em todo o processo analítico. Das suas características operacionais, possibilidade de compatibilização com restante equipamento e a sua correcta adequação às necessidades dos sistemas analíticos, depende a qualidade dos resultados analíticos e também os custos associados, tanto em termos de materiais, reagentes,como no respeitante à velocidade de execução e autonomia dos processos. Daí que, um planeamento cuidado das montagens a desenvolver e a avaliação das características de funcionamento dos diversos instrumentos a serem utilizados, favorece a obtenção de montagens analíticas com melhores características operacionais e mais adaptadas aos fins a que se destinam.

1.4. Alguns aspectos gerais dos transdutores analíticos

A obtenção de informação sobre determinada variável, inclui a medida dessa mesma variável, para o que se torna necessário executar a transdução do seu valor numa quantidade analógica que pode ser de diversos tipos, como por exemplo, uma corrente, uma tensão ou uma pressão hidráulica. Esta transformação é efectuada por transdutores, sendo estes dispositivos responsáveis pela "avaliação" inicial e também pela conversão da energia a ela associada, numa informação analógica de tipo eléctrico ou pneumático.

O processo de transdução, apesar de ser necessário na medida de qualquer parâmetro, nem sempre é suficiente, necessitando por vezes, e como já foi referido anteriormente, uma fase de conversão do sinal eléctrico produzido (referido em 1.3.1.), de forma que a medida possa ser realizada. Assim, um transdutor é o ponto de partida para o processo de medida que consiste na transformação do valor de uma variável numa informação proporcional, de forma a poder ser apreciada pelo experimentador.

Os transdutores podem ser dos mais diversos tipos em função da variável a ser monitorada, podendo ser classificados em físicos ou químicos, apesar dos princípios de funcionamento ser para a maioria dos casos, baseado na transdução de uma variável física. Como exemplo de sensores físicos, podem ser referidos os de temperatura, de pressão e de movimento. Os sensores químicos, ou seja os destinados à transdução da qualidade e/ou quantidade de uma espécie química, podem ser baseados na avaliação de um potencial de oxidação-redução de uma determinada espécie, de um potencial estabelecido numa membrana ou interface com uma solução, de uma quantidade de radiação electromagnética absorvida ou emitida, de temperatura em função da quantidade de calor absorvido ou ainda, baseada em outras variáveis, como é o caso da condutividade, da permissividade eléctrica, óptica e acústica [9].

Os primeiros transdutores químicos datam do início deste século, e nos últimos 40 anos passaram a representar uma vasta matéria de estudo, não só em termos químicos, como também em termos físicos e de tecnologia de materiais. À medida que novos componentes electrónicos foram sendo desenvolvidos, novas possibilidade de aplicação

têm vindo a surgir, o que permitiu que, conceitos quase abandonados, viessem a ser retomados, tendo-se assistido a uma evolução significativa nesta área.

Principalmente a partir dos meados dos anos 60, numerosos transdutores têm vindo a ser propostos, tanto baseados na utilização de novos materiais como em termos de melhoramento dos já existentes.

Nos anos 70, com a divulgação dos transístores de efeito de campo (FET) sensíveis a iões (ISFET), bem como os FET com entrada (gate) em paládio [10], iniciou-se uma nova tendência, que tem vindo a acompanhar a evolução que a própria electrónica teve nos últimos anos.

Paralelamente, as modificações que têm vindo a ser propostas na área de materiais fotocondutores, vieram permitir que novas técnicas tenham sido propostas, estudadas e aplicadas em diferentes áreas e sobre diversas matrizes.

No sentido da combinação e sistematização de conhecimentos e tecnologias já anteriormente utilizadas, muitos trabalhos aparecem nos anos 80, surgindo tendências marcadas no sentido da microfabricação e miniaturização. Daí, o aparecimento de sistemas de sensores integrados e de pequenas dimensões, que vieram permitir melhorar o controlo de equipamento, além de possibilitarem uma monitorização mais eficaz e, em alguns casos, mais diversificada, do número de espécies químicas.

O desenvolvimento de novos transdutores obrigou à combinação de diferentes aspectos, em que os materiais e a electrónica desempenham papel de relevo. Sendo o objectivo último deste processo, a obtenção de um transdutor auto-modelado que fosse adaptado às mais diversas matrizes, obriga à concretização de vários estágios, desde a construção do elemento sensor até a sua adaptação e modificação, no sentido de poder ser aplicado a situações reais. O êxito obtido nestas etapas permitirá cumprir a fase de miniaturização e associação da electrónica necessária, de forma a obter-se um transdutor auto-modelado. Este será aquele que se adequa às características da matriz e cujas características de funcionamento podem ser modeladas, em função do tipo e nível de sinal avaliado, fornecendo a informação requerida sobre o sistema químico.

A sistematização dos transdutores pode, à semelhança da instrumentação, ser feita em termos de módulos, uma vez que em muitos casos a transdução é dependente

de uma fonte de excitação, como é o caso da espectrofotometria e de grande número de métodos electroquímicos. Noutros, no entanto, o processo de transdução é baseado na utilização, apenas, de módulos trandutores, como é o caso dos potenciométricos.

É corrente a utilização do termo sensor como equivalente de transdutor. Se em alguns casos existe uma grande coincidência de conceito ou seja o próprio transdutor engloba o próprio sensor, noutros, é nítida a dicotomia. Usando como exemplo os ISFET, é notória a independência do elemento sensor (óxido metálico, membrana sensora, etc) em relação ao processo de transdução efectuado pelo próprio transístor de efeito de campo, ao qual o elemento sensor se associa.

Sendo propósito desta dissertação abordar temáticas associadas aos transdutores potenciométricos e instrumentação associada, serão estes os abordados, seguidamente, de forma mais detalhada.

1.5. Transdutores potenciométricos

1.5.1. A evolução

As primeiras referências a eléctrodos selectivos de iões surgem no finais do século XIX [11]. Alguns anos mais tarde surgem as primeiras referências sobre a interferência na força electromotriz de uma pilha galvânica com os semi-elementos separados por uma membrana de vidro, tendo sido observado que esta, era dependente da concentração hidrogeniónica das soluções que o compunham [12], o que levou poucos anos depois ao aparecimento do eléctrodo de membrana de vidro sensível ao protão [13].

Os estudos que se seguiram no sentido de melhorar o eléctrodo de vidro permitiram demonstrar que era possível tornar as membranas de vidro sensíveis a vários catiões [14, 15]. Nos anos 50 Eisenman [16] propõe algumas relações básicas que permitiam explicar o funcionamento destes transdutores, que relacionam o potencial com a actividade iónica dos iões em solução.

Seguem-se outras tentativas no sentido de desenvolver novos eléctrodos, sendo de destacar, as baseadas na deposição de sais insolúveis de halogenetos sobre platina [17-19] e, mesmo, imobilizando sais pouco solúveis em suportes como a parafina [20, 21].

Apesar do pouco sucesso destas unidades, haviam sido lançadas algumas das bases conceptuais dos eléctrodos selectivos de iões, que mais tarde, já nos os anos 60, levam Pungor a desenvolver um processo de construção, baseado também na utilização de halogenetos de prata, mas em que a imobilização era feita em borracha de silicone [22].

A apresentação do eléctrodo selectivo de fluoreto [23] foi uma etapa crucial na divulgação dos eléctrodos selectivos de iões, uma vez que apresentava boas características de funcionamento e permitia simplificar e melhorar fortemente o processo de doseamento desse anião.

O primeiro eléctrodo de membrana na forma líquida é atribuído a Ross [24] e, com ele, surge uma nova era, no desenvolvimento de eléctrodos selectivos de iões, tendo sido dos primeiros a serem comercializados.

Nos anos 70, eléctrodos selectivos de iões (ESI) baseados em membranas selectivas, encontravam-se já bastante divulgados [25], iniciando-se uma nova fase da evolução dos detectores potenciométricos, no sentido, não só do aumento de diversificidade de eléctrodos selectivos, para as mais variadas espécies, como, mesmo, tentativas de melhoramento dos ESI já existentes e dos próprios processos de construção.

Surgem entretanto estudos no sentido de utilizar permutadores biológicos ou similares, em membranas sensoras, e que levam ao aparecimento de sistemas sensores, baseados em permutadores neutros [26-36], e estabelecem-se então duas linhas de desenvolvimento de eléctrodos: uma, baseadas na utilização de permutadores iónicos, e outra baseada em permutadores neutros. Ambas têm coexistido nos últimos anos.

Os aspectos relacionados com as formas de construção das membranas, ou seja a imobilização dos sistemas sensores iniciada com a utilização de borracha de silicone, [22] foram sendo estudados, o que veio a permitir melhorar e simplificar os processos de construção e a obtenção de eléctrodos com melhores características operacionais. A imobilização dos sistemas sensores em cloreto de polivinilo (PVC) proposto por Thomas [37-39], constituiu uma contribuição neste sentido, que teve enormes reflexos no desenvolvimento de transdutores potenciométricos [40-42].

Entretanto, os estudos apresentados sobre diversos factores que afectavam o funcionamento das membranas, e as preocupações com os solventes mediadores e matrizes de imobilização, vão sendo apresentados [43, 44], o que permitiu sistematizar conceitos já utilizados e referidos na literatura, de forma dispersa.

Um dos processos simples de construção, actualmente utilizado, que não recorre a uma referência convencional, foi iniciada por Freiser nos designados eléctrodos de fio recoberto [45], usando o processo de imobilização do sistema sensor, proposto por Thomas [46-48]. Os estudos que se seguem sobre estes eléctrodos, e realizados por diversos autores, vêm demonstrar alguns pormenores do seu funcionamento, nomeadamento sobre o seu sistema de referência interno [49-51].

Seguem-se tentativas de utilizar diversos materiais, como suporte, surgindo alternativas, entre as quais, a utilização de suportes de materiais inertes à base de grafite, iniciada por Lima e Machado [52-58]. Este processo de construção sendo muito flexível, permite que, além da simplificação do processo de construção de unidades de configuração convencional, possa também ser adaptada a diversas morfologias, nomeadamente a detectores potenciométricos tubulares, destinados a serem adaptados em sistema baseados em fluxo contínuo. A aplicação destes transdutores em análise por injecção em fluxo (FIA), iniciada por Ruzicka e Hansen [59-61], tornou o processo de construção mais simples, e veio permitir a obtenção de unidades com boas características de funcionamento e melhor adaptadas a sistemas analíticos, baseados em análise por injecção em fluxo [62-66].

Outros tipos de transdutores potenciométricos têm vindo também a ser amplamente referenciados, nomeadamente os transístores de efeito de campo sensíveis a iões, que se revelam como promissores de novas possibilidade de miniaturização [67-74].

1.5.2. Princípios de funcionamento

A detecção potenciométrica é baseada no estabelecimento de uma diferença de potencial entre dois eléctrodos, sendo um, designado de referência, e um outro, chamado de indicador, sendo este último o responsável pelo estabelecimento do potencial proporcional à actividade de determinado ou determinados iões presentes em solução [75].

Actualmente, os eléctrodos mais divulgados, são os selectivos de ião, os quais representam a grande maioria dos utilizados. Genericamente, são baseados na utilização de membranas sensoras, as quais estabelecem uma barreira condutora entre a solução em que mergulha e o sistema de referência interno, havendo limitação do movimento de iões através dela, criando-se um potencial eléctrico. O

mecanismo de funcionamento destas membranas é reversível, sendo esta reversibilidade uma das propriedade que distingue estes eléctrodos, dos designados eléctrodos activos. Por sua vez esta membrana, diferente da entidade referida como tal, em termos tecnológicos, compreende diversas interfaces, ao longo das quais se estabelecem diversos gradientes de potencial. Daí, que membrana deva ser entendida como uma entidade complexa, onde ocorrem vários processos de que resulta a formação de um potencial, e não no sentido de uma película aplicada segundo qualquer técnica.

Uma característica das membranas, se bem que em algumas, o mecanismo não esteja totalmente esclarecido, é a capacidade de permutarem iões com a solução com que contactam. Esta permuta, apesar de ser preferencial para determinado ião, não é no entanto exclusiva, ocorrendo também, para outros iões. Isto significa que eléctrodos sensíveis a um dado catião permutem diversos catiões, ocorrendo fenómeno semelhante com os sensíveis de anião. Daí, que a selectividade seja um tema amplamente contemplado na maioria dos trabalhos que referem o desenvolvimento de eléctrodos selectivos.

Uma membrana, ao separar dois compartimentos e impedindo o livre movimento de massa entre eles, permite, no entanto, a movimentação de determinados iões em função das suas propriedades intrínsecas.

Podendo uma membrana ser sólida ou líquida (e teoricamente poderia ser gasosa), os aspectos fundamentais do seu funcionamento são, no entanto, os mesmos, independentemente da presença de grupos químicos ionizados ou ionizáveis ou mesmo sem carga. A classificação dos eléctrodos selectivos pode ser feita em vários grupos, atendendo ao tipo de membrana e fins para que se utilizam: os de membrana cristalina podendo esta ser homogénea ou heterogénea, de matriz rígida (caso das membranas de vidro), de condutor móvel (contendo permutadores iónicos ou neutros), sensibilizados, transístores de efeito de campo sensíveis a iões (ISFET), redox e eléctrodos de primeira e segunda espécie [75].

A geometria de um eléctrodo selectivo de ião pode ser diversa. No entanto, os aspectos básicos são semelhantes, sendo constituídos pela referida membrana, um compartimento interno preenchido ou não por uma solução e um eléctrodo ou sistema, dito "de referência".

Para que possam ser executadas medidas de diferença de potencial, torna-se necessário o recurso a um segundo eléctrodo designado de "referência externa". Estes dois eléctrodos quando mergulhados numa dada solução, permitem estabelecer uma diferença de potencial que poderá ser relacionado com a actividade de determinada ou determinadas espécies em solução. Este potencial será avaliado em Volt, e será igual à diferença entre o potencial do eléctrodo de referência externo e o eléctrodo indicador. No entanto para esta diferença de potencial podem contribuir outros potenciais, além do potencial de membrana e das dos dois eléctrodos de referência como, por exemplo, os potenciais de junção que se estabelecem entre a solução interna do eléctrodo de referência externo e a solução em que mergulha. Usualmente, estabelece-se a seguinte relação:

$$E_{cell} = E_{ref,ext} - E_{ref,int} + E_m + E_j \qquad (1.4.1.2.1.)$$

sendo $E_{ref,ext}$ o potencial do eléctrodo de referência externo, $E_{ref,int}$ o potencial de referência interna, E_m o potencial de membrana e E_j o potencial de junção do eléctrodo de referência externo.

Se a membrana possui características de selectividade para um determinado ião, o potencial criado através da membrana e que depende da actividade dos iões de cada um dos lados dessa membrana, podendo ser calculado por [45]:

$$E_{cell} = E_{ref,ext} - E_{ref,int} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{1}{a_{int}}\right) + E_j + \frac{RT}{zF} \ln a_{sol} \qquad (1.4.1.2.2.)$$

sendo *R* a constantes dos gases perfeitos, T a temperatura, z a carga do ião, *F* a constante de Faraday, a_{sol} a actividade do ião na solução em medida e a_{int} a actividade do ião na solução de referência interna.

Uma vez que os potenciais dos dois eléctrodos de referência são constantes e, podendo ser controlado o potencial de junção, a Eq. (1.4.1.2.2.) pode tomar a forma:

$$E_{cell} = K_E + \frac{RT}{zF} \ln a_{sol} \qquad (1.4.1.2.3.)$$

No entanto, apesar de das características de selectividade que um eléctrodo pode apresentar em relação a determinado ião, existe sempre interferência de outros iões, nomeadamente se possuem carga de igual sinal, pelo que surge uma resposta adicional a esses iões, que designaremos de interferentes, e que pode ser expressa por:

$$E_{cell} = K_E + \frac{RT}{zF} \ln \left(a_{sol} + K_{ij} a_j^{\frac{z}{x}} \right) \qquad (1.4.1.2.4.)$$

sendo K_{ij} a constante de selectividade, x a carga do ião interferente e a_j a actividade do ião interferente.

Como se pode inferir da Eq. (1.4.1.2.4.), eléctrodos que apresentem elevada selectividade ao ião principal, apresentam constantes de selectividade, pequenas, aumentando K_{ij} à medida que a selectividade diminui.

1.6. Bibliografia

1. Strobel, H.A. e Heineman, W.R., ***Chemical Instrumentation: A systematic Approach***, 3ª Ed., Nova Yorque (1989)
2. Johnson, C., ***Controlo de processos: tecnologia da instrumentação***, 3ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1990)
3. Thompson, B.G., ***IBM-PC in the laboratory***, University Press, Noca Iorque (1989)
4. Joseph, C., ***Data aquisition and control: microcomputer applications for scientists and engineers***, 1ª Ed, Tab Books, Nova Iorque (1988)
5. Cerdá, V. e Ramis, G., ***An introduction to laboratory automation***, John Wiley & sons, Nova Iorque (1990)
6. Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J. e Denney, R.C., ***Quantitative Chemical Analysis***, 5ª Ed., JohnWiley & Sons, Nova Iorque (1989)
7. Ben-Yaakov, S., ***Marine Electrochemistry***, John Wiley & Sons, Nva Iorque (1981)
8. Clark, I. e Peters, M., ***J. Autom. Chem., 9***, 44 (1987)
9. Bergveld, P. e Schoot, B., ***Selective Electr. Rev., 10***, 5 (1988)
10. Seiyama, T., ***Chemical Sensor Technology***, Vol 1, Elsevier, Amsterdão (1988)
11. Fujinaga,T., ***Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 305***, 631 (1982)
12. Cremer, M., ***Z. Biol., 47,*** 562 (1906)]
13. Haber, F. e Klemensiewicz,Z., ***Z. Phys. Chem. Leipzig, 67***, 385 (1909)
14. Lengyel, B. e Blum,E., ***Trans. Faraday Soc., 30*** , 461 (1934)
15. Eisenman, G., Rudin, D.O., Casby, J.U., ***Science, 126*** , 831 (1957)
16. Eisenman, G., Rudin, D.O. e J.U. Casby, ***Science, 126*** , 831 (1957)
17. Tendeloo, H.J.C., ***J. Biol. Chem., 113*** , 333 (1936),
18. Tendeloo, H.J.C., ***Rec. Trav. Chim., 55*** , 227 (1936),
19. Kolthoff, I. M. e Sanders,H.L. , ***J. Am. Chem. Soc., 59***, 416 (1937)
20. Tendeloo, H.J.C. e Krips ,A., ***Rec. Trav. Chim., 76*** , 703 (1957)
21. Tendeloo,H.J.C. e Krips , A. , ***Rec. Trav. Chim., 76*** , 946 (1957)
22. Pungor, E. e Rokosinyi,H.E., ***Acta Chim. Hung., 27*** , 63 (1961)

23. Frant, M.S. e Ross, J.W. , ***Science, 154*** , 3756 (1966)

24. Ross, J.W., ***Science , 156***, 3780 (1967)

25. Buck, R.P. , ***Anal. Chem., 44*** , 270 R (1972)

26. Bentner, R., ***Am. J. Physiol., 31***, 343 (1913),

27. Eisenmam, G., Sandblom, J.P. e Walker Jr.,J.W., ***Science, 155***, 965 (1967),

28. Sandblom, J. P., Eisenmam, G. e Walker Jr., J.W. , ***J. Phys. Chem., 71***, 3862 (1967),

29. Sandblom, J.P. , Eisenmam, G. e Walker Jr., J.W. , ***J. Phys. Chem., 71***, 3871 (1967),

30. Stefanac, Z., e Simon,W., ***Chimia, 20***, 436 (1966),

31. Pioda, L.A.R., Wipf, H-K. e Simon, W., ***Chimia, 22***, 189 (1968),

32. Wipf, H-K. , Pioda, L.A.R., Stefanac, Z. e Simon, W. , ***Helv. Chim. Acta, 51***, 377 (1968)

33. Kilbourn, B.T., Dunitz,J.D., L.A.R. Pioda e Simon, W., ***J. Mol. Biol., 30***, 559 (1967),

34. Pioda, L.A.R., Wachter, H.A., Dohner, R.E. e Simon, W., ***Helv. Chim. Acta, 50***, 1373 (1967),

35. Pioda, L.A.R., Stankova, V., e Simon, W., ***Anal. Lett., 2***, 665 (1969),

36. Amman, D., Morf, W.E., Anker, P., Meier, P.C., Pretsch, E. e Simon, W., ***Ion Select. Electrode Rev., 5***, 3 (1983)

37. Moody, G.J., Oke, R.B., e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 95***, 910 (1970)

38.Davies, J.E.W., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 97***, 87 (1972)

39. Davies, J.E.W., Moody, G.J., e Thomas, J.D.R., ***Lab. Practice, 22***, 20 (1972)

40.Ruzicka, J. e Tjell, J.C., ***Anal. Chim. Acta, 51***, 1 (1970)

41. Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Ion Select. Electrode Rev., 1***, 3 (1979)

42. Freiser, H. ,"Coated Wire Ion-Selective Electrodes", Freiser, H. (ed.), ***Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry***, volume 2, Plenum Press, New York (1980)

43. Craggs, A., Keil, L., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Talanta, 22*** , 907 (1975)

44. Coetzee, C. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 41***, 1128 (1969)

45. Cattral, R. W. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 43***, 1905 (1971)

46. Moody, G.J., Oke, R.B. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 95***, 910 (1970),

47. Davies, J.E.W., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 97***, 87 (1972),

48. Davies, J.E.W., Moody, G.J., e Thomas,J.D.R., ***Lab. Practice, 22***, 20 (1972)

49. Cattrall, R.W., D.M. Drew e I.C. Hamilton, ***Anal. Chim. Acta, 76***, 269 (1975),

50. Hulanicki, A. e Trojanowicz, M., ***Anal. Chim. Acta, 87***, 411 (1976),

51. Herdecke, G. , Kropf, J., Stork G. e Schindler, J. G. , Fresenius, ***Z. Anal. Chem.. 303***, 364 (1980)

52. Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Analyst, 111***, 799 (1986)

53. Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Portugalliae Electrochim. Acta, 3***, 311 (1986)

54. Alegret, S., Florido, A., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Quim. Anal., 5***, 36 (1986)

55. Lima, J.L.F.C. e Machado,A.A.S.C., *Inexpensive ISE's With Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Condutive Epoxy*, ***Analytical Technics in Evironmental Chemistry***, J. Albaiges (ed.), Pergamon Press, Oxford (1981)

56. Lima, J.L.F.C., Machado, A.A.S.C., Florido, A., Alegret, S. e Paulis,J.M., ***Quim. Anal., 4***, 145 (1985)

57. Moody, G.J., Thomas, J.D.R., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Analyst, 113***, 1023 (1988)

58. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., e Roque da Silva, A. M., ***IL Farmaco, 45***, 901 (1990)

59. Ruzicka, J., Zagatto, E.A. e Hansen, E.H., ***Anal. Chim. Acta, 88***, 1 (1975).

60. Hansen, E.H., Ghose, A.K. e Ruzicka, J., ***Analyst, 102***, 705, (1977).

61. Hansen, E.H., Ruzicka, J. e Ghose, A.K., ***Anal. Chim. Acta, 100***, 151 (1978)

62. Alegret, S., Alonso, J., Bartroli, J., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Anal. Lett, 18***, 2291, (1985).

63. Alonso, J., Bartroli, J., Paulis, J.M., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Anal. Quim. Acta, 179***, 503 (1986).

64. Frend, A.J., Moody, G.J., Thomas, J.D.R. e Birch, B.J., ***Analyst, 108***, 1357 (1983).

65. Alegret, S., J. Alonso, J. Bartroli, J.M. Paulis, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, ***Anal. Quim. Acta, 164***, 147 (1984).

66. Lima, J.L.F.C., Montenegro, M.C.B.S.M. e Silva, A.M.R., ***J. Flow Injection Anal., 7***, 19 (1990)

67. Bergveld, P. , ***IEEE Trans, BME 19***, 342 (1972).

68. Fricke, G.H., ***Anal. Chem., 52***, 259 R (1980).

69. Meyerhoff, M.E. e Fraticelli, Y.M., ***Anal. Chem., 54***, 24R (1982).

70. Arnold, M.A. e Meyerhoff, M.E., ***Anal. Chem., 56***, 20R (1984).

71. Moss, S.D., Janata, J. e Johnson, C.C., ***Anal. Chem., 47***, 2238 (1975).

72. Moody, G.J. e Thomas, J.D.R. , ***Selective Ion-Sensitive Electrodes***, Merrow Ltd., Watford, England (1971)

73. Oesch, U., Xu, A. , Brzozka, Z., Suter, G. e Simon, W., ***Chimia, 40***, 351 (1986).

74. Wakida, S. , Yamane, M e Hiiro, K., ***Talanta, 35***, 326 (1988).

75. IUPAC - Analytical Chemistry Division, Comission on Analytical Nomemclature, Recommendations for Nomemclature of Ion -Selective Electrodes, ***Pure Appl. Chem., 48***, 129 (1976)

76. Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, ***Pure Appl. Chem., 48,*** 129 (1976)

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Introdução

Uma vez que, nos temas abordados ao longo desta dissertação, existem aspectos experimentais, nomeadamente, em termos de equipamento, sua interligação, sensores utilizados, reagentes e critérios de controlo/aquisição de dados, que constituem pontos comuns aos diferentes trabalhos realizados , apresentando-se por isso neste capítulo, de forma a evitar repetições desnecessárias ao longo do texto. Em cada um dos capítulos, realçam-se apenas os aspectos singulares e directamente relacionados com a matéria apresentada.

Os aspectos metodológicos relacionados com a elaboração de montagens, bem como pormenores de instalação entre outros de ordem geral, serão abordados neste capítulo. Apresentam-se também os sistemas de comunicação de dados e protocolos utilizados, assim como alguns esquemas utilizados na interligação de equipamento. São também referidos alguns aspectos referentes ao desenvolvimento de programas, destinados ao controlo e aquisição de dados, associados às montagens que foram

desenvolvidas e utilizadas.

Serão também abordados aspectos de ordem geral, relacionados com os critérios utilizados na preparação de reagentes e soluções.

Por último, serão referidos processos utilizados na avaliação dos detectores potenciométricos.

2.2. Aparelhagem

2.2.1. Equipamento de medida

Para a realização das medidas de diferença de potencial, foram usados decimilivoltímetros da marca Crison modelo 2002 os quais, possuem uma impedância de entrada suficientemente elevada (cerca de 10^{14} Ω), que permite efectuar medidas com eléctrodos selectivos de iões, mesmo com os de elevada resistência de membrana. Este tipo de equipamento possui diversas características atractivas de funcionamento, nomeadamente: leitura digital, possibilidade de estabelecer, internamente, os parâmetros de calibração, dispondo para isso microprocessador e programa interno, e um conversor analógico-digital. Dispõe ainda de saída externa, do sinal analógico, correspondente ao valor de potencial medido. O sinal correspondente à medida, está disponível nessa saída, sem qualquer processamento digital, o que permite avaliar sinais de rápida variação, sendo assim evitado o atraso devido ao tempo necessário à execução da conversão A/D. No caso dos dados disponíveis na porta série isto não se verifica, pelo que a avaliação dos sinais de rápida variação, como por exemplo, a avaliação de velocidade de resposta, não tenha sido executados através da comunicação de dados digitais, pois que, estes, são colocados nessa saída com intervalos de aproximadamente 3 segundos. Este equipamento tem também a possibilidade de executar a medida de temperatura, usando uma sonda de temperatura PT100, sendo esse valor apresentado no mostrador, conjuntamente, com um dos 3 valores, possíveis de ser medidos (mV, pH, pX).

Na saída digital, caso o instrumento esteja em modo de funcionamento contínuo, é colocado o valor da medida, sob a forma de sinal série, o qual pode ser transferido para outro equipamento. O protocolo de comunicação é fixo e prèviamente estabelecido pelo fabricante do equipamento [1], utilizando padrão RS-232C (Recommended Standard nº 232, versão C, ISO 2110). Este padrão de comunicação, sendo um dos actualmente mais utizados nos mais diversos equipamentos, evita o recurso à instalação de circuitos

adicionais, em termos de unidades de aquisição de dados.

Este equipamento de medida, apresentou grande estabilidade de funcionamento, mesmo em medidas de sinais de baixa corrente.

Alternativamente à utilização do decimilivoltímetro referido, as medidas de diferença de potencial foram executadas por circuitos desenvolvidos para o efeito (Fig 2.1.1.1.), baseados na utilização de amplificadores de muito alta impedância de entrada. O sinal, após amplificado (em corrente), era convertido num sinal digital através de um circuito conversor A/D comercial da marca Advantech modelo PCL 714. Este possui uma resolução de 14 bit e uma velocidade de conversão de 1000 amostragens por segundo. Para o seu funcionamento, foi associado a um microcomputador [2]. Este processo de medida mostrou ser em tudo idêntico à utilização de decimilivoltímetros, na execução de medidas potenciométricas, permitindo, além da apresentação de dados de forma numérica, o seu processamento e armazenamento, efectuados pelo computador a que era associado.

No registo de sinais analógicos de variação rápida, e, na avaliação da estabilidade do sinais fornecidos pelos detectores potenciométricos, utilizou-se um registador da marca Metrohm modelo E-586 Labograph ou da marca Kipp & Zonen modelo BD111.

No caso da avaliação de sinais com frequências elevadas utilizou-se um osciloscópio da marca Leader modelo LBO-505, analógico, de duplo canal. Na sua calibração utilizou-se a sua própria referência interna de 0,5 V, com 0,1 ms de período.

Na realização das medidas potenciométricas, nos casos em que se usaram eléctrodos de configuração convencional, utilizaram-se vasos de parede dupla da marca Crison ref. 29.205022, possuindo, estes, tampas com orifícios, destinados a fixar os eléctrodos. O banho termostático utilizado era da marca GFL modelo 5001 dispondo de bomba centrífuga para recirculação externa.

A agitação das soluções foi realizada, usando agitadores magnéticos da marca Crison modelo 2038, actuados por motor contínuo.

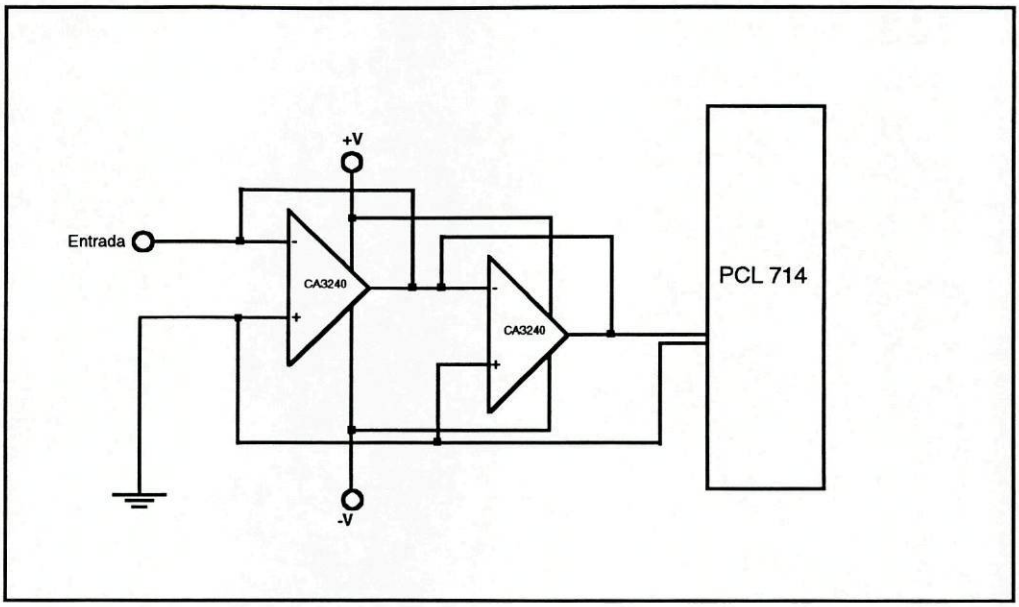


Figura 2.2.1.1. - Esquema do circuito de medida, associado a um conversor analógico/ digital, acoplado ao microcomputador.

2.2.2. Equipamento de adição de soluções e de amostragem

Para efectuar a adição de soluções usaram-se buretas automáticas da marca Crison modelo 2031 e 2032. Estas buretas podem ser utilizadas de forma manual, uma vez que possuem controlo no próprio instrumento e dispõem também de uma porta de comunicação série, pela qual recebe dados de controlo, usando, para a comunicação, padrão RS-232C. Através das instruções que pode receber por esta porta, é possível controlar o motor de adição (motor passo-a-passo) e a válvula de entrada/saída. O curso completo do êmbolo de adição é de 2500, passos permitindo uma movimentação mínima de 1 passo, o que corresponde a volumes que dependem da capacidade da seringa associada (cerca de 1 μL no caso da capacidade da seringa ser 2,5 mL e cerca de 4 μL no caso de uma seringa de 10 mL). Adicionalmente, em resposta a comandos de verificação do seu estado de repouso ou funcionamento, envia, através da porta série, a informação respectiva, bem como, àcerca da posição da válvula de entrada/saída [3].

As seringas utilizadas nas buretas automáticas eram da marca Hamilton modelos 1010, 1005 e 1002. Os tubos de aspiração e de adição eram de teflon, tendo o de aspiração da solução, 1 mm de diâmetro e o de saída 0,5 mm de diâmetro. A opção por diferentes diâmetros, deve-se ao facto de que o enchimento da seringa, ao ser executado com a velocidade máxima do motor (sem intercalação de esperas), ocasiona subpressões, que originam a formação de bolhas dentro da seringa.

Na movimentação de soluções através de sistemas analíticos baseados em fluxo, utilizaram-se bombas peristálticas da marca Gilson modelo Minipuls 3.

O material de vidro utilizado, nomeadamente o volumétrico, era de qualidade A.

Nas montagens destinadas a executar doseamentos sobre múltiplas amostras, utilizou-se um amostrador automático, de prato rotativo, da marca Crison modelo 2041. O controlo desta unidade é efectuada através da porta série, usando protocolo RS-232C, sendo os comandos previamente definidos pelo construtor. Este equipamento pode ser também monitorizado em termos da tarefa que está a executar, através da

porta série por onde recebe as instruções de controlo. Através desta unidade é também possível controlar o agitador magnético, que pode ser associado a essa unidade, de forma a ser activado e desactivado, a partir da unidade de comando do amostrador.

2.2.3. *Computadores utilizados*

Os computadores, usados no controlo dos equipamentos utilizados e na aquisição de dados, eram do tipo Personal Computer (PC). Os mais frequentes, eram da marca Unisys modelo PW300, Topis modelo PC-16 e Philips modelo NMS TC100. Em qualquer dos casos o tipo de circuitos associados foi semelhante, ou seja, todos possuiam placa gráfica EGA ou VGA, uma ou duas portas de comunicação série, e uma porta de comunicação paralela, uma unidade de leitura de discos flexíveis e disco rígido de 20 Mbytes.

As impressoras utilizadas como periféricos, eram de matriz de pontos (9 agulhas) da marca Epson modelo FX80 e FX800.

Sempre que foi necessário a utilização de mais do que uma unidade de controlo e aquisição de dados, utilizou-se um sistema de comunicação de dados, baseado em comunicação série, através de porta série, e usando DeskLink da Traveling Software versão 2.21.

2.2.4. *Eléctrodos*

As medidas de pH, nomeadamente as efectuadas para avaliação das interferências do protão nos eléctrodos selectivos utilizados, foram realizadas usando eléctrodos com membrana de vidro selectiva de protão da marca Ingold ref. 10-402-3092.

Os eléctrodos de referência utilizados na execução de medidas com eléctrodos de configuração convencional eram da marca Metrohm ref. 6.0726.100 e os utilizados em montagens que utilizavam eléctrodos tubulares, eram da marca Metrohm modelo 90.00.02. Em qualquer dos casos utilizou-se como solução de referência interna, uma solução KCl 3 M.

Os ESI utilizados sensíveis a diversas espécies, foram construídos, tendo por base, o processo inicialmente proposto por Lima e Machado [4], com pequenas modificações [5] (Fig 2.2.4.1.). Utilizou-se para a preparação do corpo do eléctrodo tubo de perspex com 8 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo, que foi cortado em cilindros com cerca de 10 cm de comprimento. Na parte superior foi fixado um cilindro de maior diâmetro (ϕ=10mm) e com cerca de 2 cm de comprimento, servindo este, para fixar o eléctrodo à tampa do vaso de medida, evitando que este mergulhe, totalmente, na solução, quando aí colocado, uma vez que os orifícios dos suportes utilizados, possuem cerca de 9 mm de diâmetro. A fixação dos dois cilindros foi executada por colagem, usando clorofórmio como solvente do perspex (Fig 2.2.4.2. - A). Na outra extremidade, foi colocado um segundo anel com diâmetro interno de 5 mm e externo de 8 mm, e colado, também de igual forma, a cerca de 5-10 mm da extremidade. Este cilindro destinava-se a funcionar de "batente" à placa de prata, que era ligada por soldadura, ao condutor blindado que lhe chegava, passando pelo interior desta montagem. Após a fixação de todos os componentes, o compartimento existente entre a placa de prata e a extremidade, era preenchida por uma pasta composta por uma resina epoxídica (Araldite) e grafite numa proporção de cerca de 45% (m/m) resina e 55% (m/m) de pó de grafite (Merck ref. 4206) com uma granulometria menor que 50 mm. A polimerização da resina era efectuada misturando 71% de resina (Araldite M) com 29% de polimerizador(Araldite HR). A mistura da resina e do pó de grafite era efectuado por agitação até se obter uma pasta com aspecto homogéneo. Após preenchimento da cavidade, tendo-se o cuidado de retirar todo o ar que pudesse ficar retido no seio da pasta, colocavam-se as preparações em estufa a 50-60 °C, de forma a que a polimerização fosse mais rápida, durante cerca de 24 horas. Decorrido este tempo, era escavada uma cavidade com cerca de 2 mm de profundidade, destinada a receber a membrana sensora

(Fig 2.2.4.2 - B).

No final, eram colocadas as membranas sensoras, por gotejamento de uma solução, contendo o sistema sensor/mediador e PVC como polímero de imobilização.

A ligação de condutores blindados às unidades de medida e outros equipamentos foi feita, preferencialmente, usando fichas tipo BNC ou semelhantes.

2.3. Reagentes e soluções

Na preparação de soluções utilizaram-se reagentes de qualidade p.a. ou semelhante e nos casos em que se tornava necessário estes, foram submetidos a condicionamento prévio, usando procedimentos correntes e adaptados a cada caso.

Os sensores e mediadores usados, eram de origem comercial e recomendados para potenciometria.

A água utilizada era, numa primeira fase, desionizada em resinas de leitos separados e, depois, em leito misto antes da sua utilização. Garantia-se desta forma, que a sua condutividade fosse inferior a 0,1 $\mu S.cm^{-1}$.

2.4. Materiais utilizados na montagem de circuitos eléctricos e electrónicos

Os circuitos integrados (CI) utilizados, foram seleccionados, atendendo a características como sejam: estabilidade, ruído e facilidade de obtenção comercial. Uma vez que em alguns casos, existem circuitos semelhantes no mercado, a selecção foi feita, atendendo às características referidas pelos diversos fabricantes. Sempre que foi possível, optou-se pela utilização de componentes de menor custo e que apresentavam estabilidade e imunidade ao ruído, semelhantes a outros circuitos integrados mais dispendiosos. No entanto, sempre que possível, fez-se a sua avaliação comparativa.

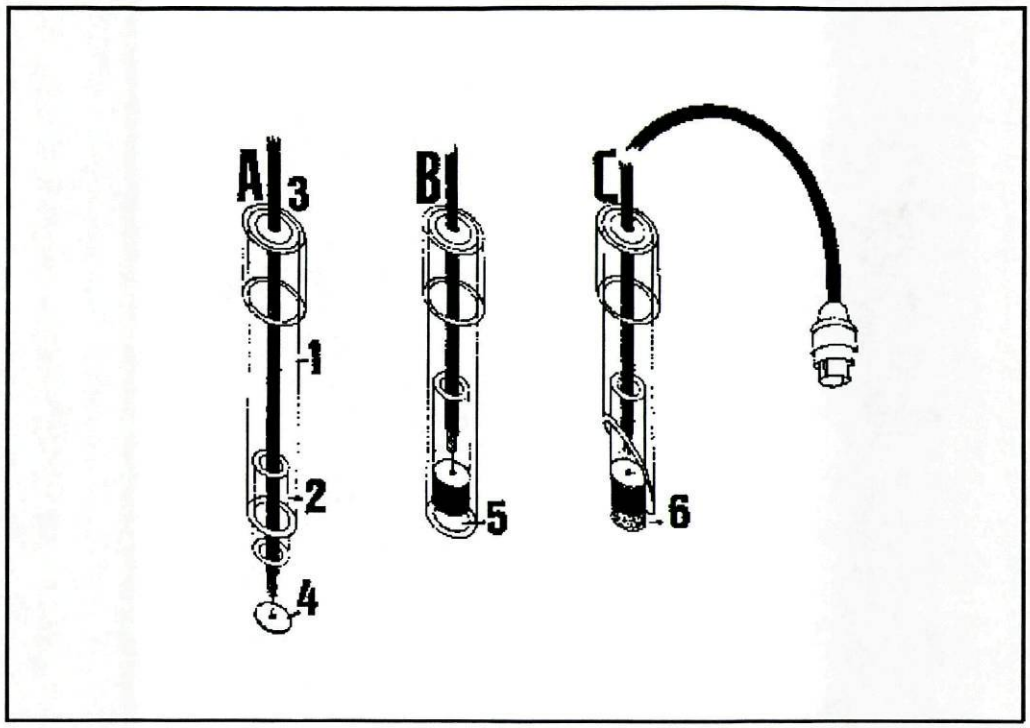


Figura 2.2.4.2 - Fases do processo de construção dos eléctrodos selectivos de iões

Na montagem dos circuitos integrados, utilizaram-se sempre suportes, de forma que, a sua substituição, fosse fàcilmente realizada. Evita-se também, desta forma, o possível sobreaquecimento, durante o processo de soldadura.

Os transístores, díodos e díodos emissores de luz (LED), utilizados em todas as montagens, eram os disponíveis no mercado e produzidos por diversos fabricantes.

As resistências utilizadas foram sempre que possível, de 1% de tolerância, e nos casos em que não foi possível a sua obtenção com essa precisão, seleccionaram-se de um mesmo lote com tolerâncias de 5%, e associaram-se em paralelo duas resistência com o dobro do valor da resistência necessária.

Na selecção de condensadores tanto polarizados como não polarizados, a escolha atendeu, apenas aos valores requeridos.

No final, ou seja, após a fase de teste efectuado em placa de ensaio (breadboard), as montagens foram transferidas para placa de baquelite, tendo-se fixado os componentes e suportes de CI por soldadura. Por último, os circuitos eram instalados em caixas metálicas, tendo-se usado os paineis para a fixação das fichas de ligação e botões de controlo.

As fontes de alimentação foram também construídas e, sempre que possível, foram colocadas fora da caixa de instalação do circuito que alimentavam, de forma a reduzir o ruído a elas devido nos circuitos construídos. Nestas usou-se sempre transformador, rectificador, filtro e circuito de regulação de potencial.

Para ligação de sinais eléctricos, de baixa corrente, utilizaram-se condutores de malha coaxial e as ligações eléctricas foram feitas, usando fichas BNC ou equivalentes.

2.5. Comunicação de dados entre equipamentos

A comunicação de dados, entre o diferente equipamento, foi realizada, preferencialmente, por comunicação série, usando-se padrão RS-232C. A opção por este protocolo de comunicação, advém de que a maioria do equipamento dispõe de portas de comunicação série, usando esse padrão, e as unidades de comando e aquisição de dados, usadas, dispõem também na sua configuração básica, portas deste tipo. Daí que a opção por esta forma de comunicação evite a utilização de equipamento e circuitos adicionais e permita simplificar o processo de interligação [6]. É de referir, que nas montagens desenvolvidas, esta forma de comunicação revelou-se eficiente, e não obrigou à utilização de programas de controlo adicionais. Por outro lado, é de salientar que, devido à enorme divulgação deste tipo de comunicação, tanto em termos de circuitos conversores paralelos série (UART's - Universal Asynchronous Receiver Transmiter), como também devido à possibilidade de se dispor, no mercado, de circuitos integrados que executam especificamente o protocolo RS-232C, o seu custo é inferior a outras formas de comunicação de dados.

O esquema de ligação eléctrica utilizado na comunicação de dados, foi, à medida que se tornou possível, utilizar maior número de portas de comunicação, sendo melhorada de forma a permitir um eficaz controlo e aquisição de dados. Assim, inicialmente, utilizou-se apenas uma porta de comunicação e os sinais do tipo I (sinais fundamentais) ou seja, o de transmissão (TD - Transmit Data) para enviar a informação destinada ao controlo de buretas e/ou amostrador, e o sinal de recepção (RD - Receive Data), para receber dados a partir de instrumentos de medida, nomeadamente a partir do decimilivoltímetro (Fig 2.5.1.). Uma vez que a comunicação é assíncrona e nem todos os dispositivos colocam externamente, sinais de controlo de comunicação, torna-se necessário, na porta série do microcomputador usado como unidade de controlo e aquisição de dados, fazer a associação dos sinais do tipo II (sinais de controlo), de forma que a comunicação se inicie: sinais "Clear-to-send(CTS)" ligado a "Request-to-send(RTS)", "Data terminal Ready(DTR)" e "Data-Set-Ready(DSR)" ligado a "Carrier-Detect(CD)". Desta forma, a comunicação assíncrona pode ser estabelecida, e evita-se um controlo mais complexo

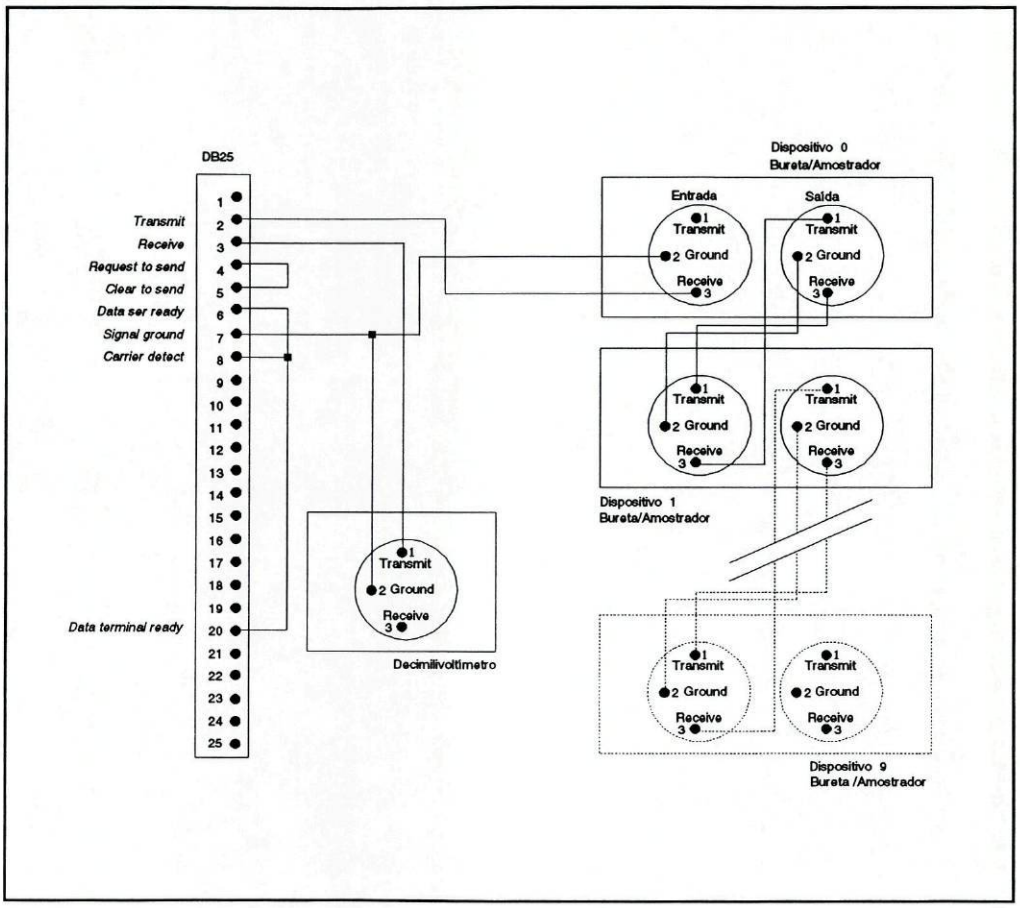


Figura 2.5.1. - Esquema de ligação utilizando apenas uma porta série

da transmissão, através das portas série. No entanto a informação colocada na porta série do microcomputador, é sempre enviada, independente da disponibilidade de receber informação, por parte dos dispositivos periféricos. Daí que se tenha recorrido à temporização do envio de informação, em função da avaliação prévia do tempo necessário à execução das diferentes tarefas por parte dos dispositivos controlados. No caso da aquisição de dados, a partir dos decimilivoltímetros, tais problemas não se punham, uma vez que esse dispositivo colocava na porta série, em intervalos de tempo fixos, o valor da diferença de potencial medido, sendo transferido para a unidade de aquisição de dados. No entanto, esta forma de comunicação obriga a que após recepção de um conjunto de dados, o seu formato seja verificado de forma a avaliar a qualidade de recepção.

A norma ISO 2110 propõe que o sinal baixo (0) será de +15 a +3 V e o sinal alto (1) entre -15 e -3 V. No entanto em alguns equipamentos são utilizados níveis TTL (5 a 0 V) como níveis eléctricos dos sinais RS-232C. Nestes casos é necessário o recurso a circuitos de conversão TTL/RS-232C e RS-232C/TTL do tipo MC1488 e MC1489, de forma a compatibilizar os sinais.

As especificações lógicas podem ser feitas a partir do programa de comando. No caso de utilização de linguagens de alto nível [7], a abertura e configuração do porto (porta) de comunicação, pode ser feita directamente, através de uma instrução do tipo:

OPEN "COMX:vol_trans, paridade, n_data, stop_bits, modo_control"

sendo COMX o nome da porta, vol_trans a velocidade de transmissão em $bit.s^{-1}$ (baud), paridade o tipo de controlo de paridade na recepção (sem, par, ímpar ou caracter), stop_bit o número de bits de paragem, modo_control o tipo de informação (texto, binário) ou o controlo de sinais do tipo II.

Os protocolos utilizados de comunicação com buretas e amostrador automático, foram os seguintes: velocidade de transmissão - 2400 bit por segundo, paridade - par, sincronização - 1 bit de início e 2 bit no final, bit/caracter - 7 bit [2].

No caso da comunicação com decimilivoltímetros o protocolo utilizado foi:

frequência de transmissão - 1200 baud, paridade - sem controlo de paridade, sincronização - 1 bit inicial e 2 bit no final, bit/caracter - 8 bit [1].

Todos os contactos eléctricos utilizados foram feitos usando fio multifilar com malha de blindagem, a qual foi ligada, numa das exterminadas, à terra, e na maior parte das vezes, à caixa do microcomputador.

A associação de uma segunda porta série, de forma a dedicar uma ao controlo e outra à aquisição de dados, permitiu que, além do controlo se pudesse realizar a avaliação do estado de funcionamento do instrumento, nomeadamente sobre o seu estado de repouso ou de movimento (Fig 2.5.2.).

Nos casos em que foram utilizados mais de que um microcomputador, e se tornava necessário a comunicação de dados entre eles, utilizou-se também comunicação série, usando, neste caso, uma ligação do tipo "no handshake null modem" (Fig 2.5.3.).

A norma ISO 2110 não prevê a utilização de ligadores DB25 em exclusivo, sendo correntemente utilizados, também, ligadores normalizados DB9. Assim, nos casos em que as portas série usavam ligadores DB9 em vez de DB25, o esquema utilizado foi semelhante com as modificações necessárias, uma vez que os sinais se apresentam em posições diferente (Fig 2.5.4.). Em alternativa utilizaram-se conversores comerciais DB9-B25.

2.6. *Conversores de sinais utilizados*

Foram usados, ao longo do trabalho circuitos de conversão analógico/digital que, em alternativa aos instrumentos de medida, já com digitalização de sinal, permitiram efectuar a avaliação de sinais eléctricos, após a sua digitalização. Estes circuitos são usualmente associados a microcomputadores, e permitem simplificar o processo de armazenamento de dados, o seu processamento e representação, sendo, para tal, apenas necessário, desenvolver os programas adequados.

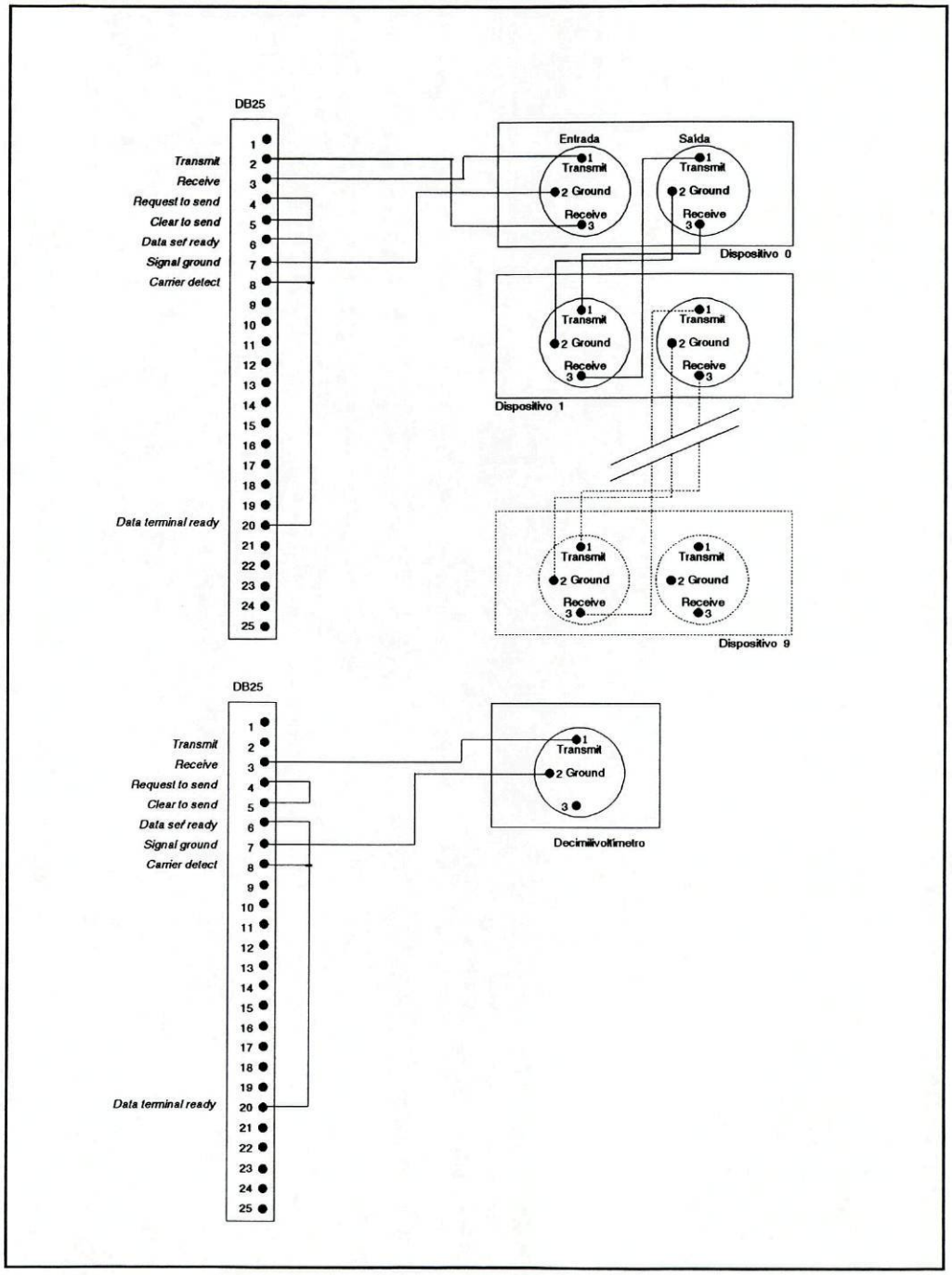


Figura 2.5.2. - Esquema da ligação usando portas série independentes

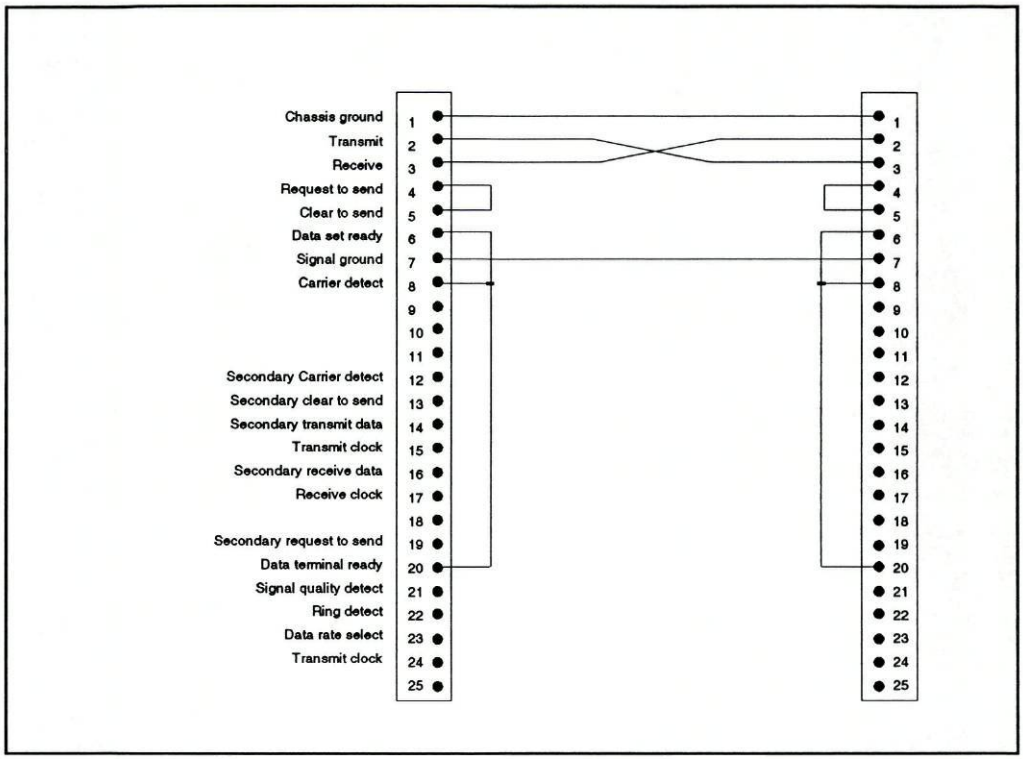


Figura 2.5.3. - Esquema da ligação usando "handshake null modem"

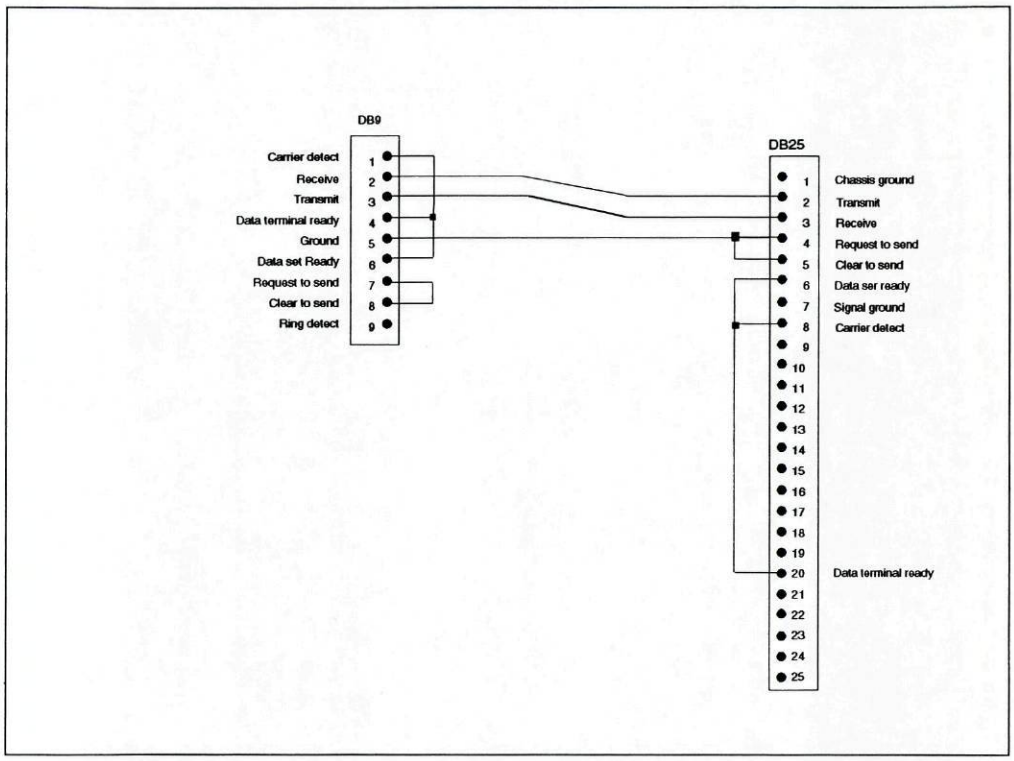


Figura 2.5.4. - Esquema de ligação no caso de portas usando padrão DB9

Uma vez que os circuitos comerciais, além de permitirem realizar conversão analógico-digital, possuem também entradas e saídas digitais, sinais de relógio e disparadores ("triggers"), constituem uma peça de equipamento, que permite simplificar, grandemente, a instalação de montagens.

Na maior parte das montagens utilizou-se uma placa da marca Advantech modelo PCL 714. Placas com características semelhantes mas com menor resolução de conversão, foram também utilizadas, sempre que se tornava possível, principalmente nas montagens em que a leitura dos valores das diferenças de potencial eram executadas por decimilivoltímetros.

O circuito PCL 714 dispõe de 16 entradas analógicas diferenciais e duas saídas analógicas, com resolução de 14 bit, além de 16 entradas digitais e igual número de saídas digitais.

A amplitude das entradas e saídas analógicas é seleccionável no próprio circuito, através de microinterruptor. O tempo mínimo de conversão analógica/digital é cerca de 40 ms, permitindo também a transferência directa, para memória (DMA) dos valores correspondentes à conversão. A precisão de conversão é de ±0,15% para entradas de ±5 V e de ±0,25% para entradas de ±1 V. Todas as entradas analógicas têm uma impedância de 10 MΩ. O método de conversão é o de aproximações sucessivas.

A interligação deste circuito a um microcomputador é feita através de ficha padronizada ISA com 62 contactos (16 bit de dados), podendo ocupar endereços entre 200_{16} e $3F0_{16}$, seleccionáveis por microinterruptores.

O disparador (trigger) do conversor analógico/digital pode ser automático (modo interno) ou a partir de sinal exterior.

No seu controlo, são utilizados 14 bytes, correspondendo a posições sucessivas do endereço (BASE%), que é atribuído na sua instalação. A sua estrutura é a seguinte:

BASE%+0 - byte menos significativo(LSB) do contador 0

BASE%+1 - LSB do contador 1

BASE%+2 - LSB do contador 2

BASE%+3 - Byte de controlo

BASE%+4 - LSB da conversão analógica/digital(A/D)
LSB do conversor digital/analógico 0

BASE%+5 - byte mais significativo (MSB) da conversão analógica/digital(A/D)
MSB do conversor digital/analógico 0

BASE%+6 - Saídas digitais 0-7
LSB do conversor digital/analógico 1

BASE%+7 - Saídas digitais 8-15
MSB do conversor digital/analógico 1

BASE%+10 - bit 0 a 3 do multiplexador A/D

BASE%+11 - Controlo do disparador (trigger)

Os endereços BASE%+8, BASE%+9, BASE%+12, BASE%+13 e BASE%+14 não são utilizados.

O disparador programável utiliza um circuito temporizador (8253) que permite ser controlado, de forma a gerar um sinal em modo imediato ou de forma repetida e temporizada. Neste último caso, é necessário colocar nos endereços BASE%+0, BASE%+1 e BASE%+2, o valor do divisor da frequência base do oscilador, que é de 2 MHz.

O controlo do multiplexador é feita, usando 4 bit do endereço BASE%+10, permitindo seleccionar, em cada instante uma das 16 entradas disponíveis. O valor de conversão é colocado nos endereços BASE%+4 e BASE%+5, podendo a conversão, para a escala de tensão (V) ser feita pela equação:

$$V = (BASE\%+5*256+BASE\%+4 - 8192) * \frac{E}{16384}$$

sendo 8192 o valor médio da escala (V= 0 V), E a amplitude de conversão (1 ou 5 V) e 16384 o número de intervalos de conversão correspondente a 2^{14}.

2.7. Sistemas automáticos desenvolvidos

Na avaliação de característica de funcionamento dos transdutores potenciométricos, utilizaram-se montagens automáticas constituídas por uma unidade de controlo e aquisição de dados, uma bureta de pistão, um decimivoltímetro, um vaso de ensaio de dupla parede e um agitador magnético (Fig 2.7.1.).

O algoritmo de controlo e aquisição de dados, usado na montagem destinada à avaliação do declive de resposta dos detectores potenciométricos, era baseado na sequência de operações efectuadas de forma manual, em que, volumes crescentes de solução, são adicionados na célula de medida, sendo, após um periodo de tempo necessário à homogeneização da solução, executado um conjunto de leituras, cujo valor do desvio padrão terá de ser inferior a uma quantidade indicada pelo experimentador, no início do processo. Terminado este, o que ocorre após se atingir um volume total previamente indicado, eram calculados os valores da concentração em cada ponto de adição, e apresentados os resultados, graficamente, como valores de potencial, em função dos logaritmos decimais de concentração.

Devido a dificuldades de definição de forma automática das zonas de resposta linear e não linear, os valores do declive eram, apenas, calculados, após ser indicado, manualmente, qual o primeiro ponto da zona de resposta linear.

Um sistema semelhante foi utilizado na avaliação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, pelo método das soluções separadas [8].

Na avaliação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, o esquema utilizado consistia na realização de duas calibrações, usando uma solução contendo o ião principal e uma solução de electrólito interferente. Os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos eram calculados a partir dos valores de diferença de potencial, fornecidos pelo detector potenciométrico, para iguais concentrações de ião principal e de ião interferente [9].

As titulações potenciométricas foram realizadas usando uma montagem semelhante às anteriores, e usando programas desenvolvidos para o efeito. O cálculo do volume de equivalência era executado pelo método de segunda derivada [10].

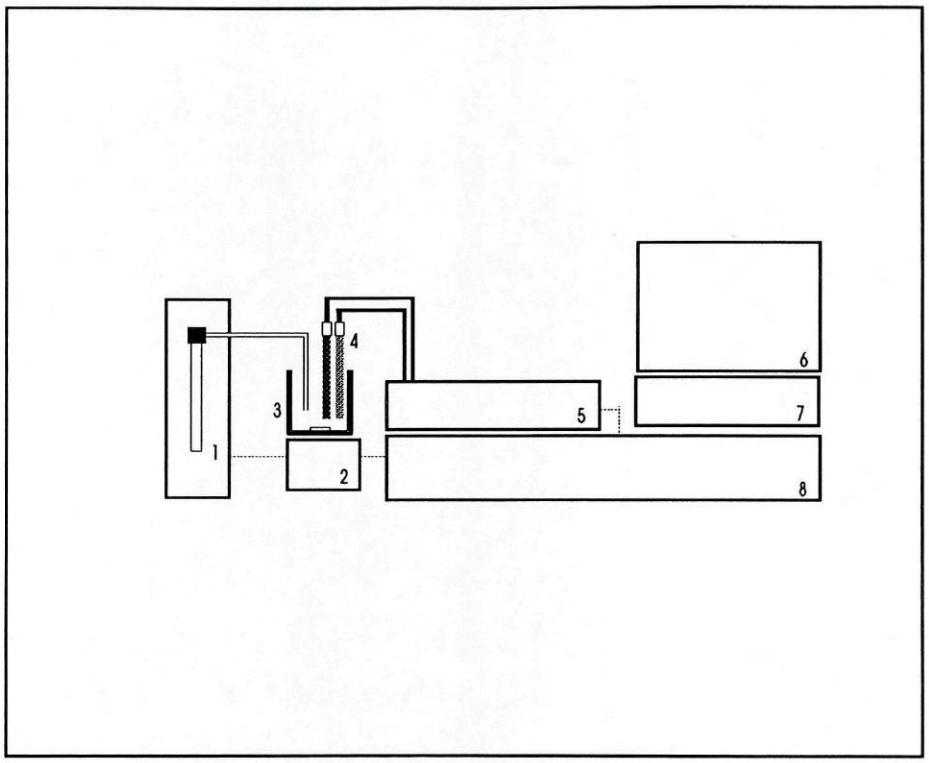


Figura 2.7.1. - Esquema do sistema automático utilizado: 1- Bureta de pistão; 2-Agitador magnético; 3-Vaso de ensaio; 4-Eléctrodos; 5-Decimilivoltímetro; 6-Monitor vídeo; 7-Impressora; 8-Microcomputador

2.8. Desenvolvimento de programas

A interligação de equipamento e a associação a uma unidade de controlo e aquisição de dados, necessita que sejam desenvolvidos os programas necessários para que o algoritmo do processo analítico seja realizado.

Tendo em atenção diversos factores, nomeadamente o tipo de computadores utilizados, desenvolveram-se programas, tendo, por base, a sequência de tarefas a executar pelos sistemas analíticos, e de uma forma geral, exceptuando pequenos programas, destinados ao controlo de circuitos de aquisição de dados, foram escritos numa linguagem de programação de alto nível, nomeadamente em BASIC. A opção por esta linguagem, foi devida ao facto desta poder ser utilizada em modo interpretado, o que facilita a alteração dos programas. A velocidade de execução, se bem que menor, relativamente a outras linguagens de programação, não demonstrou ser limitante do comando do equipamento.

Sempre que se tornou necessário, os programas depois de escritos e testados, foram compilados e ligados (linked), de forma a constituírem-se como programas de execução autónoma.

O interpretador/compilador de BASIC utilizado foi o QuickBASIC versão 4.5 produzido pela Microsoft. Em alternativa, utilizou-se TurboBasic versão 2.0 da firma Borland.

Nos casos em que se tornou necessário a incorporação de rotinas escritas em linguagem Assembler, estas foram compiladas, usando MacroAssembler da firma Microsoft, tendo sido ligadas ao programa principal durante a fase de ligação ao sistema operativo.

2.8.1. Programas destinados à execução da avaliação de eléctrodos selectivos

As aplicações destinadas a comandar o controlo e aquisição de dados, em montagens destinadas a avaliação das características de funcionamento de sensores potenciométricos, foram desenhadas, tendo em atenção aspectos como, a quantidade de informação que é necessário transferir por unidade de tempo, a velocidade de execução de diversas operações e o tipo de microcomputadores utilizados como unidades de controlo e aquisição de dados.

Sendo nestas montagens a velocidade da amostragem relativamente pequena, e requerendo o controlo do equipamento esperas longas, quando comparadas com a velocidade de processamento dos microcomputadores, permite que os programas possam ser elaborados sem elevado nível de optimização e em linguagens de alto nível.

Os algoritmos implementados permitiam, à montagem, avaliar o declive de resposta dos detectores potenciométricos ao ião principal e aos iões interferentes. O fluxograma do programa destinado à avaliação da resposta é apresentado na fig 2.8.1.1. e em apêndice a sua listagem (Apêndice 1).

2.8.2. Programas destinados à execução de metodologias potenciométricas

Os programas utilizados na execução de titulações potenciométricas, permitem executar adição de titulante em função do valor dos potenciais medidos, segundo um uma equação empírica, baseada na avaliação diferencial das variações de potencial em função do volume adicionado. O cálculo dos pontos de equivalência é efectuado, segundo o método de segunda derivada [11], com rejeição de pontos próximos. Apresenta-se em apéndice (Apêndice 2), um programa destinado à execução de titulações potenciométricas.

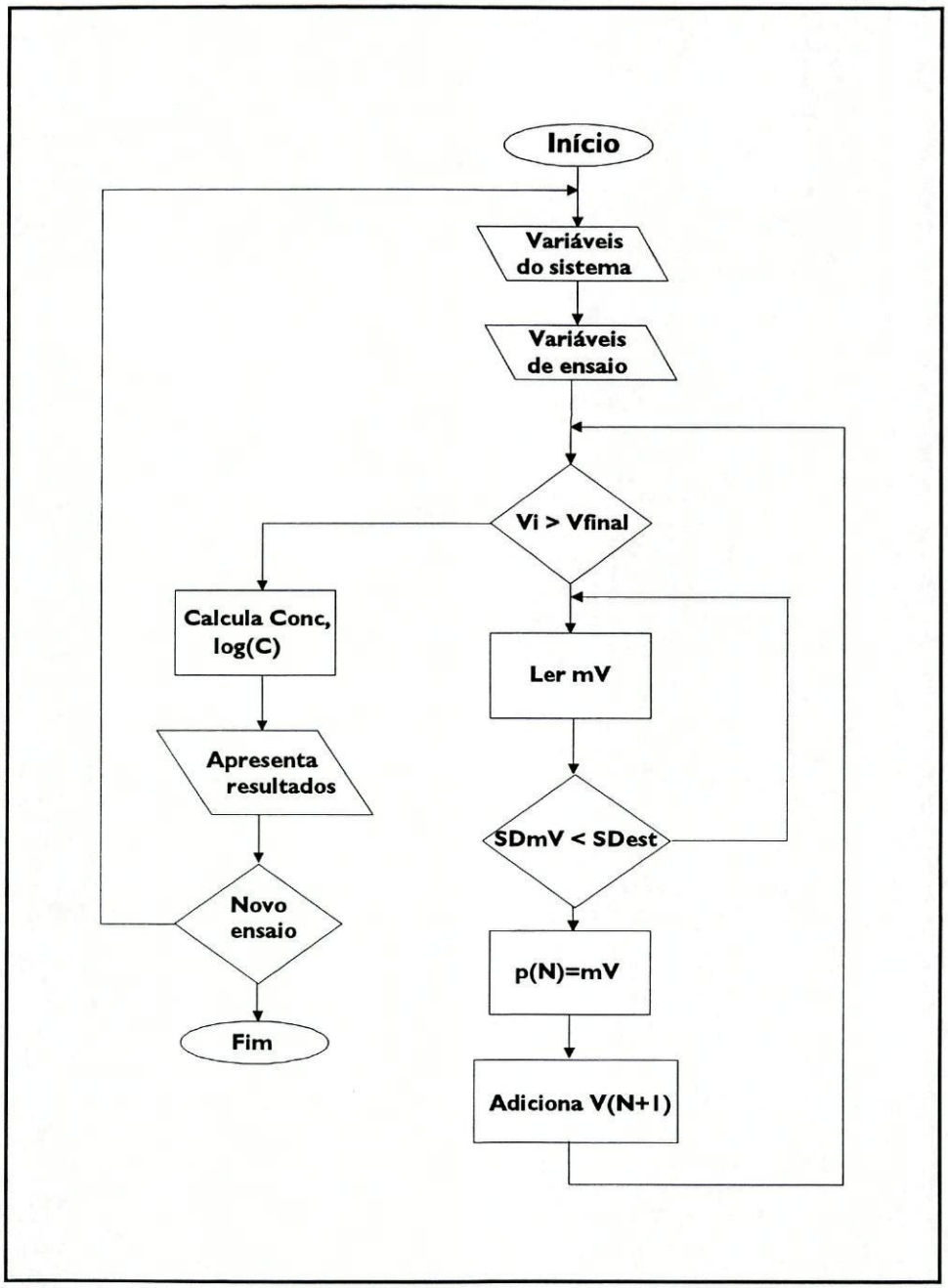


Figura 2.8.1.1. - Fluxograma simplificado do programa destinado à avaliação de detectores potenciométricos

2.9. Metodologias usadas na avaliação dos sensores potenciométricos

Na avaliação das características de funcionamento dos eléctrodos selectivos de iões que foi também utilizada em outros tipos de detectores potenciométricos, usaram-se critéiros sugeridos pela IUPAC [8], tendo-se determinado os parâmetros da curva de calibração (diferença de potencial em função do logaritmo da actividade (ou da concentração)), amplitude de resposta, selectividade, estabilidade, velocidade de resposta e tempo de vida.

A avaliação da curva de resposta foi efectuada, executando adições crescentes de uma solução contendo o ião num volume determinado de água ou ajustador de força iónica, em que os eléctrodos estavam mergulhados. Após homogeneização da solução, era executada a leitura do valor de diferença de potencial, após a estabilização do valor de potencial. Os resultados obtidos permitem, caso as condições químicas utilizadas sejam adequadas, avaliar o limite inferior de resposta linear, o limite inferior de resposta e o declive da zona de resposta linear. Uma vez que o valor do potencial em cada ponto pode ser calculado teoricamente pela equação de Nernst modificada, e no caso de não existirem iões interferentes, os desvios do comportamento teórico podem indicar *à priori*, problemas de funcionamento. Na avaliação da zona de resposta linear foi utilizada a regressão linear dos valores de potencial *versus* o logaritmo da actividade do ião.

A determinação dos valores do limite inferior de resposta linear e do limite prático de detecção, foram executadas, em acordo com o sugerido pelo IUPAC [8,9] por método gráfico (Fig 2.9.1.) .

Sempre que se efectuaram calibrações sem ajuste de força iónica, o cálculo da força iónica, foi feito, usando a equação de Debye-Hückel.

A determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, foram determinados genericamente pelo método das soluções separadas [8], excepto no caso da interferência do protão, em que se utilizou uma metodologia ligeiramente diferente, de forma a atender às próprias características desse ião [9]. Assim, estabeleceram-se os diagramas de interferência do protão (diagramas de Reiley), registando os valores da diferença de potencial, fornecidos pelos eléctrodos mergulhados numa solução de

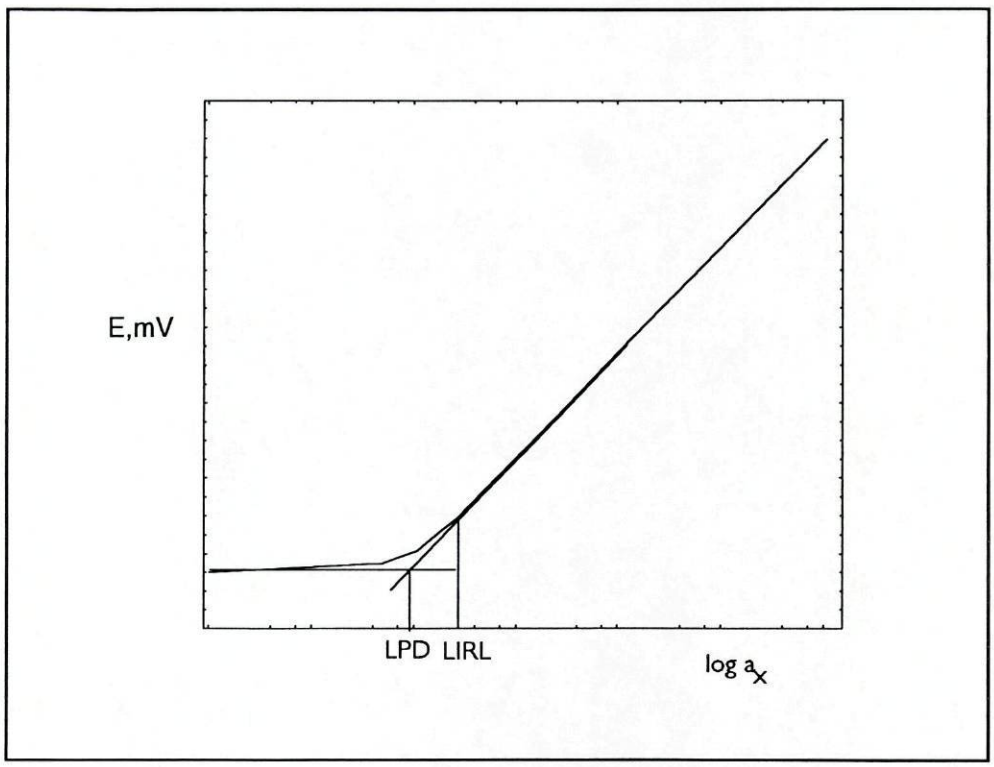


Figura 2.9.1. - Determinação do limite prático de detecção (LPD) e do limite inferior de resposta linear (LIRL) segundo [8].

concentração de ião principal constante, e fazendo variar o pH, á custa de pequenas adições de uma solução de hidróxido ou de ácido suficientemente concentrada, de forma a minimizar a diluição, de um volume de cerca de 250 cm^3 de solução do ião principal.

No cálculo dos coeficientes selectividade potenciométricos, utilizou-se a seguinte expressão [8]:

$$\frac{E_2 - E_1}{\frac{2,303.R.T}{z_A F}} = \log K_{A,B}^{POT} \qquad (2.9.1.)$$

sendo E_1 e E_2 os valores das diferenças de potencial fornecidas pelo eléctrodo selectivo, quando mergulhado numa solução de ião princial, e ião interferente com a mesma concentração, $\frac{2,303.R.T}{z_A F}$ o valor do declive e $\log K_{A,B}^{POT}$, o coeficiente de selectividade potenciométrico. O valor do declive utilizado nos cálculos, era o obtido, experimentalmente, no estudo da resposta do eléctrodo, ao ião principal.

A determinação da velocidade de resposta foi executada, avaliando o tempo necessário a que o eléctrodo responda, a concentrações sucessivamente mais elevadas, de ião principal. O registo gráfico dessas variações, permite estimar a velocidade de resposta do eléctrodo, entre os diferentes níveis de concentração.

A avaliação da estabilidade de potenciais, ao longo do tempo, foi executada, registando os valores da diferença de potencial num intervalo de tempo e, também, comparando os valores da constante da equação de Nernst modificada, obtidos em diferentes calibrações, executadas sucessivamente.

O tempo de vida das unidades foi estabelecido, considerando o tempo de vida, o intervalo que medeia entre a sua colocação em funcionamento, e o ponto em que a perda de características, como a sensibilidade e a diminuição da zona de resposta linear, se tornavam notórias.

2.10. Avaliação de resultados

A comparação dos resultados obtidos pelas metodologias desenvolvidas e por metodologias de referência, ou usadas como tal, foi realizada, através de métodos estatísticos, correntemente utilizados [12].

Se bem que em muitas das montagens que se apresentam, o cálculo seja executado pelo próprio programa, para o cálculo de parâmetros estatísticos básicos e regressão, usaram-se programas comerciais nomeadamente StatView 512 produzido pela Abacus Concepts, Inc, o Excel da Microsoft, o CSS da StatSoft, Inc. e o Statistica ver. 4.0 da StatSoft.

2.11. Bibliografia

1. ***pHmeter 2002 User Manual***, Crison (1988)
2. ***PCL-714 Super-Lab Card Users's Manual***, Rev. C1 (1988)
3. ***MicroBur 2031 User Manual***, Crison (1988)
4. Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Analyst, 111***, 799 (1986)
5. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Roque da Silva, A. M., ***IL Fármaco, 45***, 901 (1990)
6. Cerdá, V. e Ramis, G., ***An introduction to laboratory automation***, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1990)
7. ***QuickBasic References Manual, Microsoft***, ver 4.5, Microsoft, 1990
8. IUPAC, Analytical Chemistry Division of Analytical Nomemclature. Recommendations for Nomemclature of Ion-Selective Electrodes, ***Pure. Appl. Chem., 53***, 1913 (1981)
9. Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Selective Ion-selective Electrodes***, Merrow Technical Library, Watford, England, p. 15 (1971)
10. Midgley, D., ***Anal. Proc., 21***, 284, 1983
11. Jeffery, G.H., Basset, J., Mendham, J. e Denney, R.C., ***Textbook of Quantitative Chemical Analysis***, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989
12. Bolton, S., ***Pharmaceutical Statistics***, Nova Iorque (1990)

CAPÍTULO 3

COMUTADOR DE DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS COMANDADO POR MICROCOMPUTADOR

CAPÍTULO 3

COMUTADOR DE DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS COMANDADO POR MICROCOMPUTADOR

3.1. Introdução

Se por um lado, os melhoramentos tecnológicos que foram sendo introduzidos na instrumentação de medida, permitiram tornar as metodologias potenciométricas mais atractivas, a inexistência de instrumentação de selecção de diferentes eléctrodos ao longo de um processo analítico, cujo comando pudesse ser executado, a partir de um controlador, impossibilitou que alguns sistemas analíticos, nomeadamente multiparamétricos, fossem implementados. Este facto ocorreu de forma semelhante noutras metodologias analíticas, o que tem incentivado muitos autores a desenvolver novos equipamentos [1-7].

Algumas tentativas no sentido de ultrapassar este problema, consistiram no desenvolvimento de sistemas de comutação manual, que representaram um avanço em termos de possibilidade de utilização simultânea (sequencial). Apesar de surgirem algumas

referências na literatura sobre esta temática [8-11], os dispositivos apresentam no entanto alguns problemas de rigidez [8-11], limitações de utilização [8-12], de difícil realização [13, 14], elevado custo [8,10, 12, 14] ou requerem componentes de difícil obtenção [8, 10, 11, 15, 17].

Apesar de existirem, comercialmente, decimilivoltímetros, que permitem a utilização de mais do que um eléctrodo, na maior parte deles isso não acontece, o que obriga a que cada instrumento de medida seja dedicado a um só eléctrodo, o que sobrecarrega, fortemente, o custo de montagens, designadamente em sistemas analíticos, destinados à execução de determinações multiparamétricas. Por sua vez, em termos de instalação, esta torna-se mais complexa, uma vez que obriga à utilização de vários eléctrodos de referência.

No sentido de ultrapassar estas dificuldades, desenvolveu-se equipamento de comutação de detectores potenciométricos com comando digital. Previa-se que a sua utilização permitisse tornar possível a montagem de sistemas analíticos destinados à realização de determinações multiparmétricas e, também, simplificar os processos de avaliação de características de funcionamento de detectores potenciométricos. Pretendia-se que o dispositivo fosse de facil associação aos decimilivoltímetros correntes, nos laboratórios.

Uma possibilidade seria a utilização de conversores analógicos/digitais, de forma a permitir ligar diversos eléctrodos. No entanto, na sua quase maioria, não apresentam as características de funcionamento requeridas pelos detectores potenciométricos, nomeadamente em termos de impedância de entrada. Por seu lado, a intercalação de circuitos de medida de elevada impedância de entrada entre o detector e o circuito de conversão A/D se bem que de fácil implementação, apresenta vários inconvenientes, obrigando à utilização de amplificadores operacionais de muito alta impedância de entrada, ($>10^{14}\ \Omega$) com entrada a FET (Field Effect Transistor) e de baixo ruído, o que origina, que a escolha recaia sobre amplificadores operacionais de elevado custo. Adicionalmente são de considerar as possíveis dificuldades de implementação deste dispositivo, em alguns laboratórios.

Outra alternativa seria a utilização de circuitos multiplexadores analógicos,

controlados directamente a partir de sinais digitais. No entanto, os circuitos multiplexadores, disponíveis comercialmente ,não se adaptam a este tipo de comutação, pois que as correntes de fuga que apresentam, interferem directamente com os sinais originados pelos transdutores potenciométricos, principalmente, quando o circuito está em estado "desligado". Para ultrapassar este problema, seria necessário utilizar uma etapa amplificadora, o que obrigaria a um tipo de montagem semelhante à já referida anteriormente e com os inconvenientes já apresentados.

A utilização de componentes passivos nomeadamente de comutadores mecânicos, aparece como uma possibilidade na realização do dispositivo comutador. Esta opção elimina alguns dos problemas associados à utilização de comutadores "a transístor", devidos a correntes de fuga que estes apresentam. Por outro lado, não requererem grande estabilidade da fonte alimentação e o custo de implementação é reduzido, sugerindo, por isso, ser esta opção vantajosa.

O comando deste tipo de equipamento pode ser feita de várias formas: ou a partir de um computador utilizando um sinal série (usando qualquer protocolo série tipo RS232, RS422, RS485), disponíveis na configuração base da maioria dos microcomputadores; a partir de uma porta paralela, tipo Centronics, também presente na maioria dos microcomputadores ou através de sinais digitais, fornecidos por um circuito controlado a partir de um microcomputador.

Se bem que, inicialmente, se tenha desenvolvido um sistema com o qual a comunicação era feita por sinais série [19], optou-se, posteriormente, por comandar o circuito comutador a partir de sinais singulares, obtidos através de um circuito comercial, com saídas digitais, o que permitiu simplificar, grandemente, a montagem, com redução dos custos e dimensões. Em qualquer dos casos, a comutação propriamente dita, era efectuada por interruptores "reed-switch" activados electromagneticamente.

Neste capítulo, apresenta-se o desenvolvimento do dispositivo comutador, e apresenta-se a avaliação das características de funcionamento em termos da estabilidade de comutação, ruído e aplicação a montagens analíticas. A opção pelo circuito descodificador de sinais série ou pela utilização de sinais digitais em paralelo, depende das disponibilidades de equipamento, sendo de referir que a primeira opção, apesar de

ter custos mais elevados, representa uma possibilidade de interligação a microcomputadores, que dispensa a utilização de circuitos adicionais.

O comutador desenvolvido permitiu, como será referido em capítulos seguintes, estabelecer montagens destinadas ao estudo de transdutores potenciométricos e à realização de determinações analíticas.

3.2. Parte experimental

Uma vez que a comutação pode ser comandada a partir de um sinal série ou a partir de sinais digitais paralelos, descreve-se a instalação dos descodificadores para os dois tipos de sinal, sendo a opção por cada um dependente do equipamento de controlo disponível. É de atender que o descodificador do sinal série, desenvolvido, é de execução mais complexa e envolve maior número de componentes que no caso da utilização de circuito de saídas digitais.

O circuito destinado a descodificar o sinal série (Fig 3.2.1.), utilizava o sinal de transmissão (TD) recebido da porta série do microcomputador (protocolo RS-232C), que, num primeiro estágio, passava por um circuito comparador, sendo seguidamente enquadrado por um circuito *Schimitt trigger* que também lhe aumentava a corrente.

Depois deste circuito, o sinal era rectificado, de forma a produzir uma onda quadrada de largura proporcional ao número de bit recebidos. Assim, quando um conjunto de pulsos chega ao contador, feito à custa de um CI 74LS393 (duplo contador de 4 bit), é efectuada a contagem dos bit recebidos, enquanto o sinal recebido do rectificador se mantem em estado alto. No momento em que o sinal do rectificador passa a estado baixo, o trinco (latch) é activado, e recebe o dado de 8 bit presente na saída do circuito contador. Como o trinco é sensível à subida do sinal aplicado na sua entrada de relógio (clock), que surge na ausência de pulsos, e o sinal do integrador passa para zero (descarga do condensador), torna-se necessário que o trinco seja activado por uma descida de onda, que se obtem usando um circuito inversor, feito com um transístor, ligado na entrada de relógio.

Para que a contagem fosse reiniciada sempre que enviado novo conjunto de sinais, usou-se uma etapa diferenciadora, após o circuito rectificador, que permite gerar um pulso de muito curta duração, mas suficiente, para activar o iniciador "reset" do circuito contador, o que ocorre, quando há uma subida do sinal originado pelo circuito rectificador.

O circuito foi elaborado numa placa de baquelite multipista, previamente perfurada, tendo-se usado componentes correntes no mercado (Fig 3.2.2.).

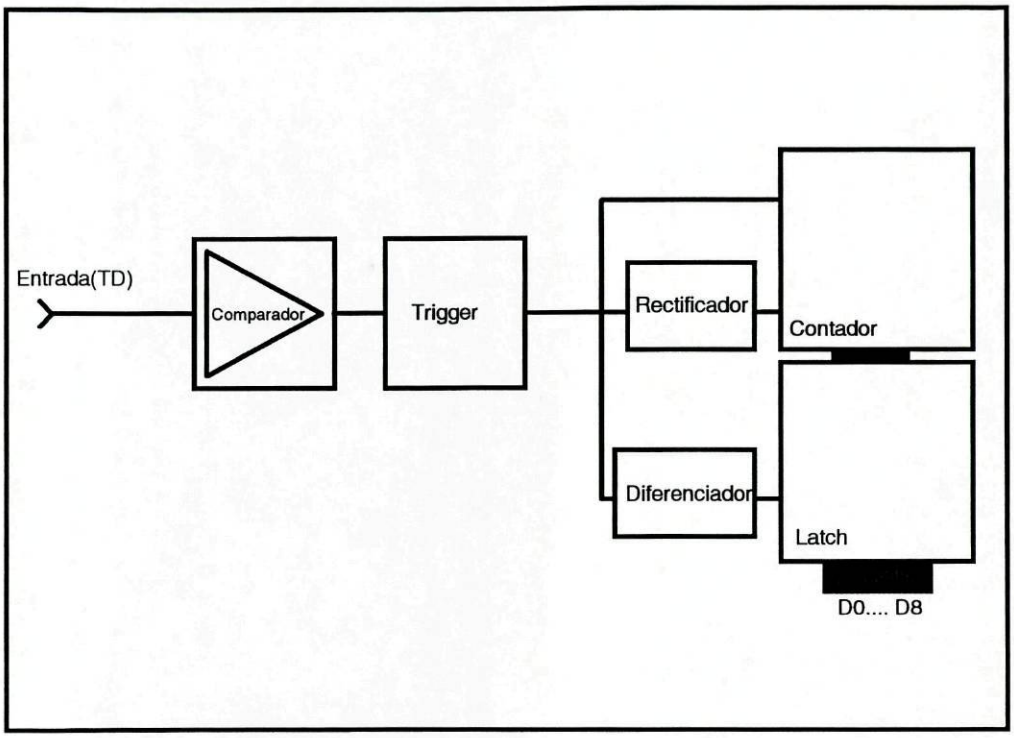


Figura 3.2.1. - Esquema dos blocos funcionais do circuito construído

A fonte de alimentação foi construída como circuito independente, e incorporada na mesma caixa dos restantes circuitos.

O circuito responsável pela comutação dos sinais, foi construído, usando comutadores "reed-switch" (Fig 3.2.3.). A sua activação é efectuada, magnèticamente, por uma bobina indutora, por sua vez alimentada por um circuito de potência, baseado na utilização de transístores em polarização directa e activado a partir do sinal fornecido por cada uma das saídas digitais, do circuito "trinco", referido.

No sentido de se simplificar a montagem e também reduzir os custos de instalação, desenvolveu-se um comutador em que se usou o mesmo tipo de dispositivos comutadores e o circuito de potência, tendo-se substituído o circuito descodificador usado na montagem anterior pelo controlo directo, a partir de sinais digitais (Fig 3.2.4.). Para isso utilizou-se um circuito comercial de baixo custo e corrente no mercado (Advantech modelo PCL-712) [20].

Desta forma, foi possível obter montagens de instalação mais rápida, de dimensões reduzidas, possuindo boas características de funcionamento em termos de ruído e estabilidade de comutação, sendo também de fácil controlo, a partir de uma unidade de controlo digital.

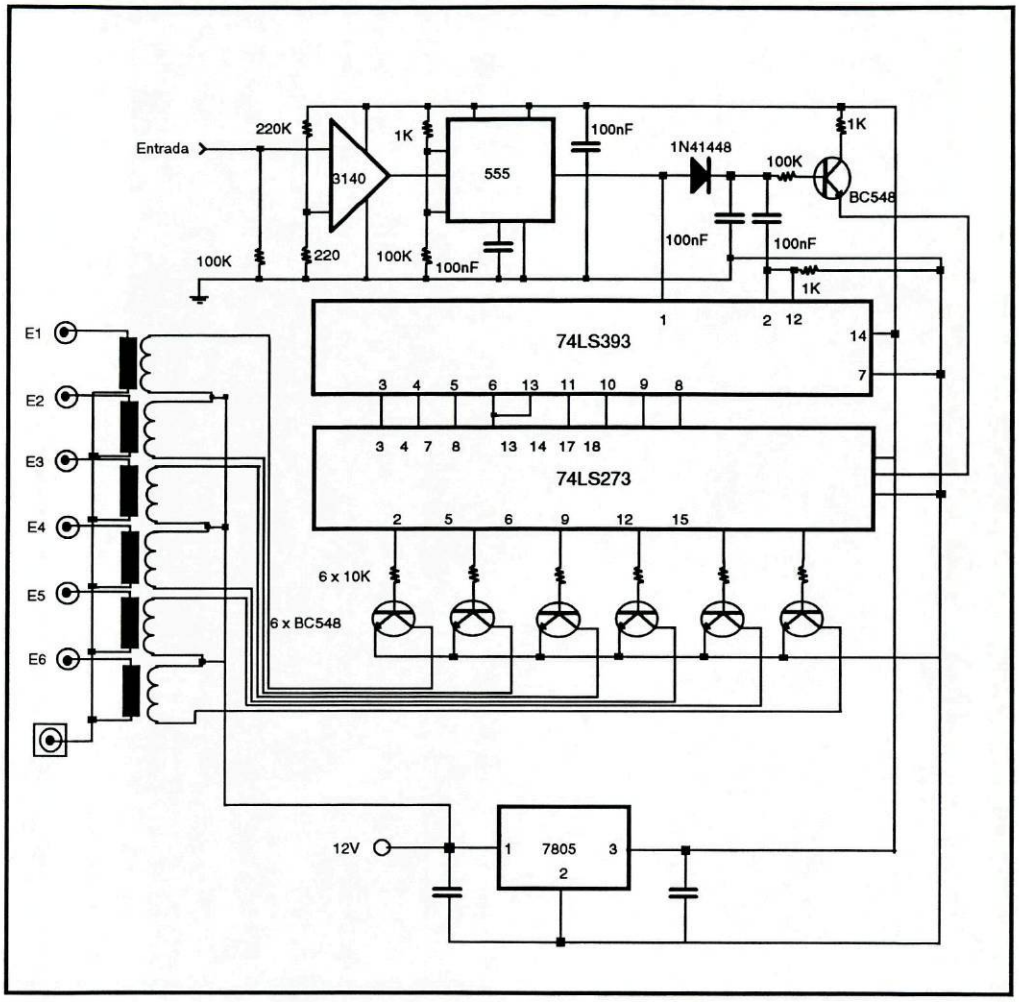


Figura 3.2.2. - Esquema do circuito utilizado na selecção dos diferentes canais através de sinais série

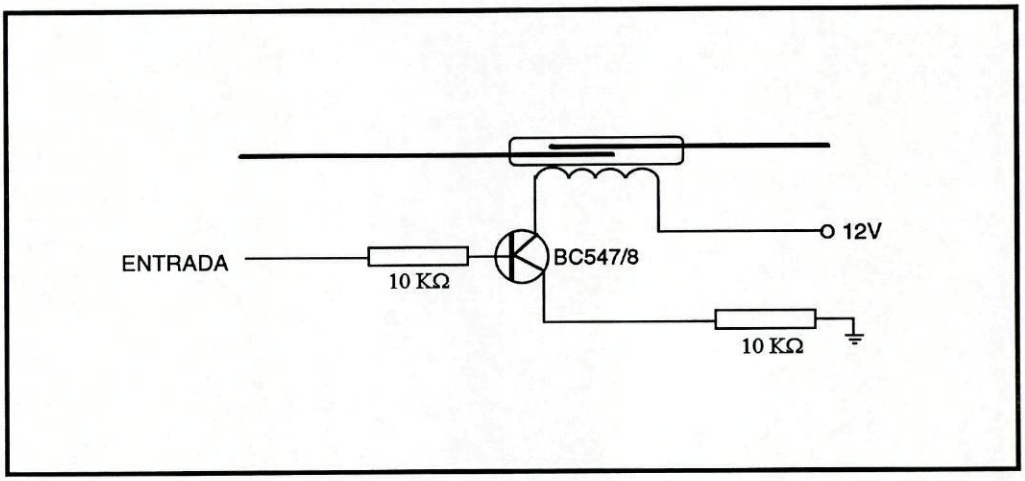


Figura 3.2.3. - Unidade de comutação usando *reed-switchs*

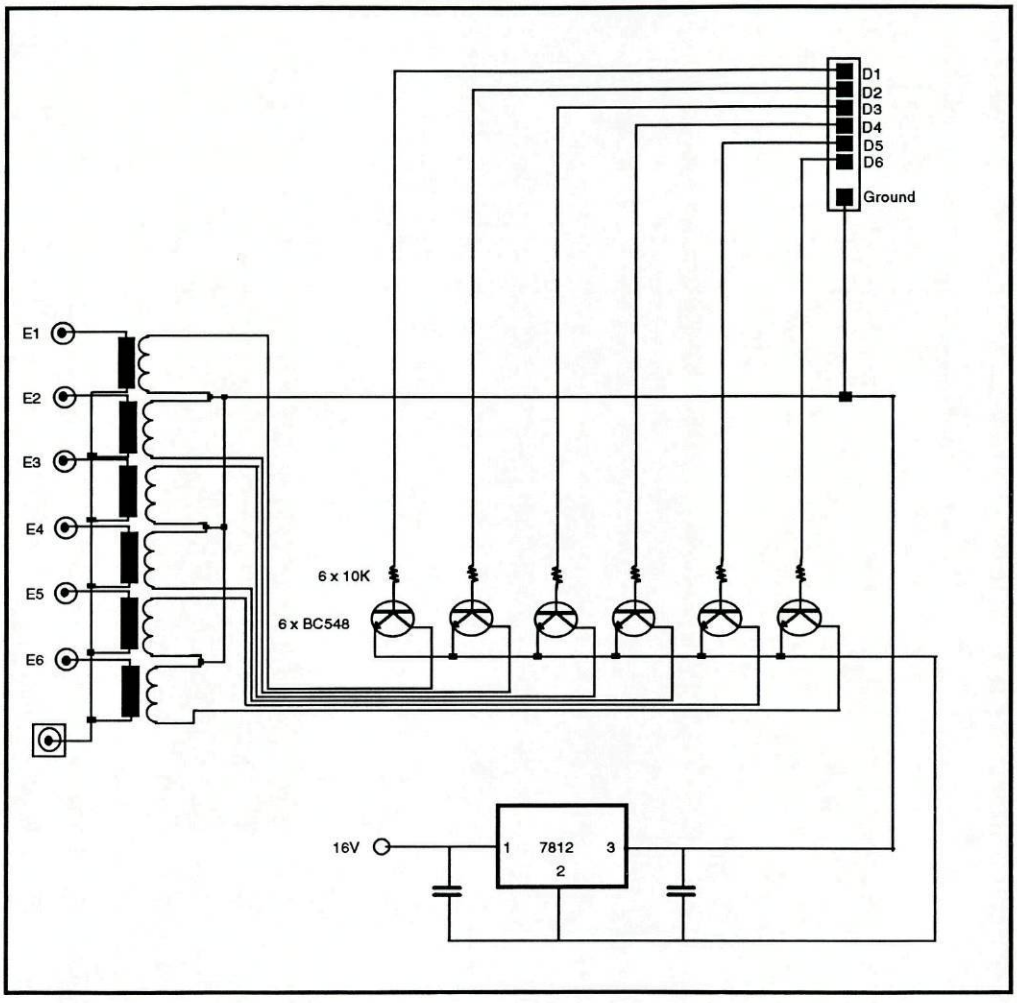


Figura 3.2.4. - Esquema do circuito utilizado na selecção dos diferentes através de sinais digitais paralelos

3.3. Controlo

O controlo do dispositivo pode ser feito a partir do microcomputador, através de sinais série ou em paralelo.

No controlo do sistema através da porta série, a selecção dos diferentes canais era efectuada, enviando uma sequência binária, tendo-se fixado, como protocolo, uma velocidade de comunicação de 1200 bit/s, sem paridade, 1 bit de início e um bit de final. Uma vez que o receptor, apenas detecta os pulsos do sinal série que lhe chega independentemente do protocolo utilizado, na recepção, os pulsos são então enquadrados e contados (contador binário), sendo seleccionado o respectivo canal. As instruções, em linguagem BASIC, destinadas a enviar pela porta de comunicação série o pulsos responsáveis pela comutação, podem ser do tipo:

```
...
C%(N)=MID$(STRING$(ZN,"@"),2)
OPEN "COMX:2400,PARBIT,NUMBIT,STOPBIT" FOR OUTPUT AS #N
...
PRINT #N, C%(N)
..
```

sendo @ o caracter cujo código ASCII (American Standard Code for Information Interchange) corresponde ao padrão binário a usar, consoante o filtro passa baixo, inserido na entrada do circuito adaptador (Fig 3.2.2.), de forma a originar uma sequência de sinais, adequada à selecção do canal requerido.

No caso do comutador controlado directamente a partir de sinais digitais (nível lógico TTL(transitor-transístor logic)), fornecidos pelo circuito associado ao microcomputador, a selecção é feita, enviando para o endereço atribuído ao circuito, um valor binário, correspondente à saída digital a activar. Uma vez que o controlo pode ser efectuado sobre um conjunto de 16 saídas, obriga a seleccionar um de 16 bit, ou

seja, a saída a seleccionar deve ser levada ao nível lógico "1". Esta, por sua vez, deve ser única, e pode ser obtida, usando potências de expoente inteiro de base 2, variando entre 0 e 15. Uma vez que nunca se desenvolveu qualquer sistema que necessitasse de mais do que 6 eléctrodos, a utilização de um só byte tornou-se suficiente. O controlo executado desta forma é de fácil implementação, nos programas de controlo e aquisição de dados.

Para o controlo do comutador desenvolveram-se e/ou adaptaram-se rotinas, fornecidas pelo fabricante da placa ou, simplesmente, executou-se o seu controlo em linguagem BASIC, que, apesar de não permitir um controlo rápido do comutador, não apresenta problemas, uma vez que o tempo necessário à estabilização dos valores da diferença de potencial por parte dos eléctrodos, é, incomparavelmente, superior ao necessário, para ser realizada a comutação (menor que 0,1 s).

O esquema utilizado na programação do controlo do comutador, em linguagem BASIC foi o seguinte:

```
...
PORT%= &H2A0; &H200; &H208; &H2A8; &H2E8; &H2F8; &H3E8; &H3F8
CANAL=N ' N = canal a seleccionar
OUT PORT%+1,0
OUT PORT%+2,0
OUT PORT%+3,0
LB%=2^(N-1)
OUT PORT%,LB%
...
```

Quando se utilizavam subrotinas externas de controlo, estas eram invocados a partir do programa principal, através do nome utilizado na sua designação, e transferindo os valores a serem utilizados na execução da mesma. Assim, em linguagem BASIC, a

sequência de instruções pode tomar a forma:

```
...
PORT% = &H2A0 ' &H200 &H208 &H2A8 &H2E8 &H2F8 &H3E8 &H3F8
DAT%(0) = PORT%
DAT%(1) = 3  'Interrupt utilizado
DAT%(2) = 1 'Nível de acesso directo à memória (DMA)
ER% = 0 '
FUN% = 0
CALL PCL714(FUN%, SEG DAT%(0), SEG ARY1%(0), SEG ARY2%(0), ER%)
IF ER% <> 0 THEN PRINT "ERRO DE INICIALIZAÇÃO":
FUN% = 21
DAT = 2^(CANAL-1) ' INDICAÇÃO DO CANAL A SELECCIONAR
DAT%(1) = INT(DAT / 256)
DAT%(0) = DAT - DAT%(1) * 256!
CALL PCL714(FUN%, SEG DAT%(0), SEG ary1%(0), SEG ary2%(0), ER%)
IF ER% <> 0 THEN
PRINT "ERRO DE ESCRITA EM DIGITAL OUT"
STOP
ENDIF
...
```

É de realçar, que a segunda montagem permite, sem necessidade de inclusão de multiplexadores, um maior número de canais seleccionáveis, apesar de ser uma estrutura muito mais simples que o comutador controlado através de sinais série.

A adaptação das rotinas, destinadas ao comando do circuito comutador, nos programas destinados a executar o controlo e aquisição dos diferentes equipamentos analíticos, foi realizada por intercalação, no módulo principal, das rotina de controlo do circuito descodificador.

3.4. Avaliação das características de funcionamento

3.4.1. Ruído de comutação

Os níveis de ruído na comutação foram avaliados, inicialmente, fixando o valor de entrada de cada canal em 100 mV e fazendo uma queda de corrente sobre uma resistência de 10 MΩ (Fig 3.4.1.1.), registando-se a variação da tensão antes e após comutação. O gerador de tensões utilizado na avaliação do ruído de comutação, foi uma placa com controlo digital, dispondo de saídas analógicas, da marca Advantech modelo PCL-714, que permite comutações com amplitude máxima de 5 V, em intervalos de tempo inferiores a 30 ms.

A amplitude dos picos de tensão, registados à saída do comutador, atingiam cerca de 70 mV durante um intervalo de cerca de 1 ms, para uma variação de tensão de 0 a 1 V no mesmo intervalo de tempo, e de cerca de 200 mV para variações de tensão de 1 a 0 V, também para comutações de 1 ms. A avaliação destes sinais transientes foi feita em osciloscópio de duplo canal da marca Leader modelo LBO-505, uma vez que o seu registo não é possível de ser realizado, dada a inércia de resposta dos registadores utilizados. O tempo de duração da perturbação é cerca de 1 μs (tempo estimado efectuando a leitura do sinal observado no osciloscópio).

3.4.2. Estabilidade de funcionamento do circuito

A estabilidade da comutação foi também avaliada, executando-se o registo durante 19 horas, do sinal aplicado nas diversas entradas comutadas (Vin = 10 mV) e, efectuando-se o registo numa escala de 1 mV (correspondente a 100 unidades de registo). O resultado (Fig 3.4.2.1.) indica não ser detectável qualquer variação dos valores de potencial, ao longo do tempo em que foi efectuado o registo.

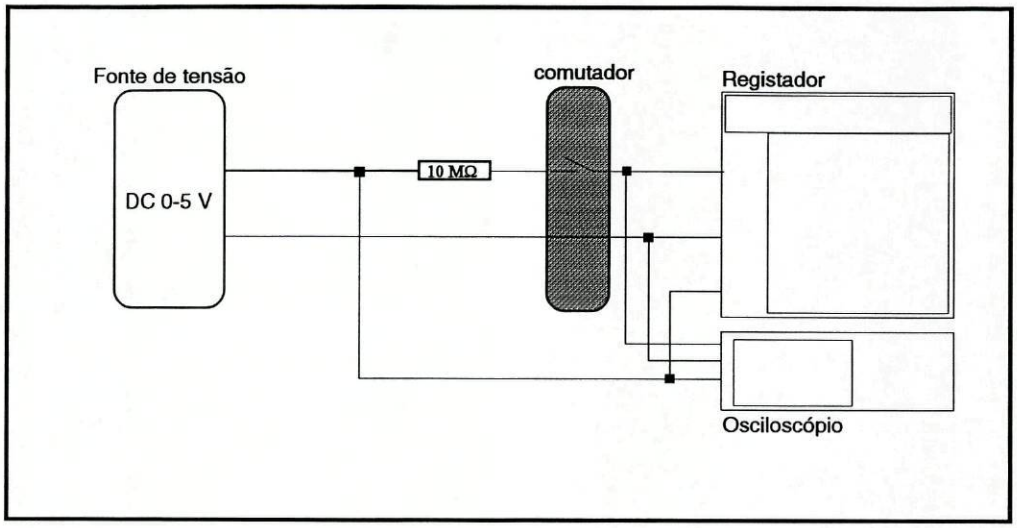


Figura 3.4.1.1. - Esquema de ligação utilizado na avaliação do dispositivo comutador

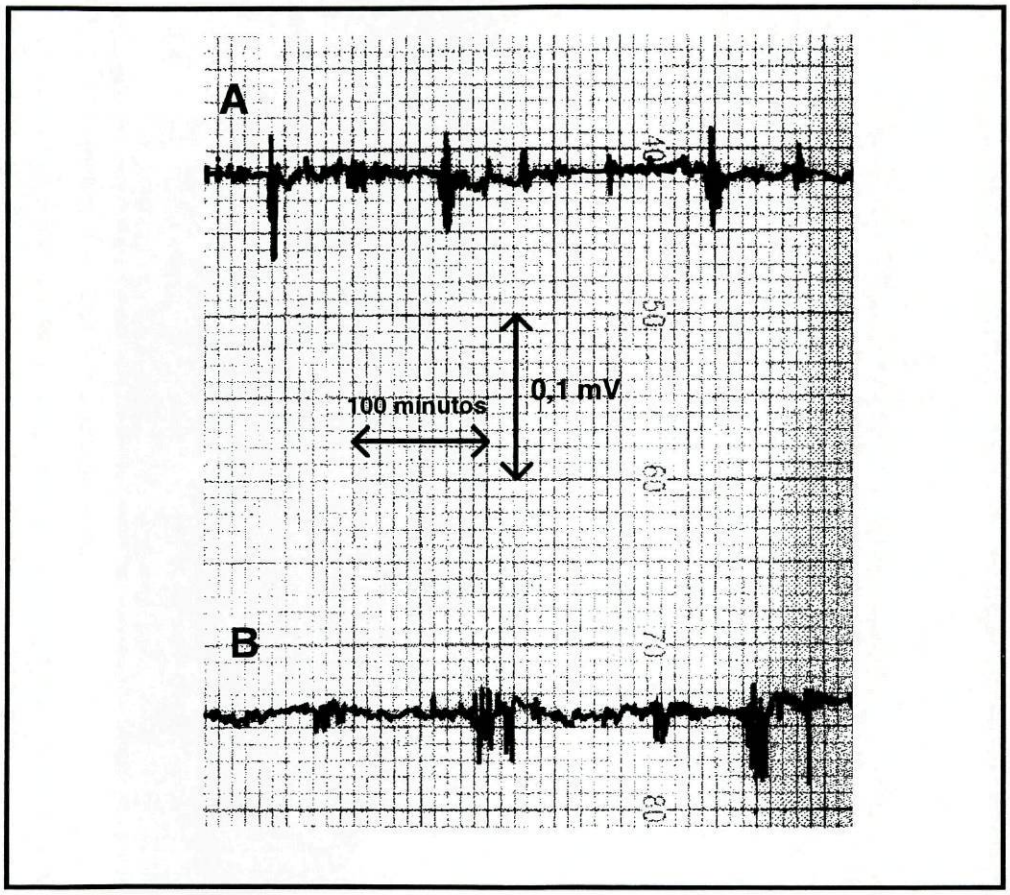


Figura 3.4.2.1. - Registo do sinal obtido antes (A) e após (B) o circuito comutador

3.5. Aplicação do dispositivo comutador a montagens analíticas

O comutador desenvolvido, permitiu desenvolver montagens automáticas em que eram utilizados vários detectores potenciométricos.

Uma das aplicações, em que foi utilizado o dispositivo comutador, foi na avaliação das características de funcionamento de detectores potenciométricos. Uma vez que esse estudo é normalmente executado sobre várias unidades, a possibilidade de integrar nas montagens, destinadas a efectuar essa avaliação, um comutador, permite que tal possa ser executado de forma totalmente automática sobre várias unidades em simultâneo, que, desta forma, são ensaiadas nas mesmas condições experimentais.

Uma das montagens utilizada para este propósito (Fig 3.5.1.), era constituída por um decimilivoltímetro, uma bureta de pistão, por um computador que serve de unidade de controlo e aquisição de dados e pelo comutador de canais. Em apêndice, (Apêndice 2) é apresentado um programa utilizado na avaliação das características de resposta de transdutores potenciométricos para um conjunto até 6 unidades.

Uma vez que o sistema permite seleccionar cada uma das unidades em ensaio, estabelecer os critérios de execução das leituras de potencial e executar adições de solução, o processo decorre de forma totalmente automática e totalmente independente do operador, o que, além de simplificar o trabalho de avaliação destes detectores, evita erros, devidos ao operador.

Outra aplicação desta montagem, foi na avaliação da interferência do protão em detectores potenciométricos. Neste caso, o algoritmo desenvolvido, prevê a calibração da unidade sensível ao protão, antes de executar o estudo, sendo, a partir daí, efectuadas as leituras de forma idêntica ao que se passa no sistema de avaliação das características de resposta ao ião principal.

A montagem permite ainda, no respeitante à avaliação das características de funcionamento de transdutores potenciométricos, efectuar a determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, tanto pelo método das soluções separadas (usadas ao longo deste trabalho), como pelo método das soluções misturadas.

Outra montagem que se desenvolveu, e à qual que se adaptou o dispositivo, foi

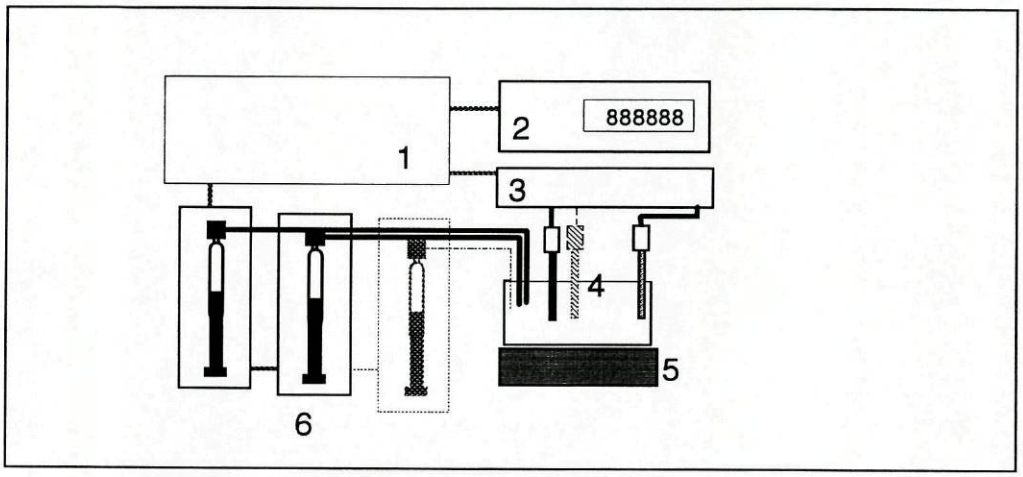


Figura 3.5.1. - Esquema da montagem utilizado na avaliação de múltiplos sensores e na execução de titulações potenciométricas

1 -microcomputador; 2 - Decimilivoltímetro; 3 - Comutador;

4 - Eléctrodos; 5 - Agitador magnético; 6 - Buretas

destinada à execução de titlulações potenciométricas, permitindo esta associação que estas possam ser realizadas, usando vários eléctrodos indicadores. O esquema da montagem é semelhante ao apresentado anteriormente (Fig 3.5.1.). Desta forma, torna-se possível acompanhar a evolução do sistema químico com um conjunto de unidades idênticas, ou que, uma titulação, possa ser seguida por eléctrodo indicador sensível ao titulante e um outro sensível ao titulado.

3.6. Conclusões

O dispositivo desenvolvido é de aplicação em numerosas situações como seja a montagens destinadas à determinação das características de funcionamento de detectores potenciométricos, e em montagens destinadas à execução de determinações multiparamétricas,, em que se torna necessário a utilização de mais do que um eléctrodo indicador [21, 22].

Os circuitos construídos previam a comutação de 6 canais. No entanto, é de considerar a possibilidade dos circuitos apresentados poderem comutar um maior número de canais, sendo apenas necessário efectuar pequenas alterações, na montagem.

Usando estes circuitos, foi possível realizar montagens destinadas a executar o estudo simultâneo de vários detectores potenciométricos, usando as mesmas condições químicas. Outro tipo de operações, na qual a utilização deste equipamento demonstrou vantagens, foi a realização de estudos de interferência do protão, em detectores potenciométricos.

Na construção deste equipamento, especial cuidado foi colocado na elaboração da unidade de comutação propriamente dita, dadas as características do sinal, fornecido pelas unidades sensoras. Os resultados obtidos na avaliação do ruído e estabilidade de funcionamento do dispositivo, demonstraram ser adequado a este tipo de comutação.

Por outro lado, dado que a maioria dos laboratórios possui equipamentos de controlo e aquisição de dados, a implementação de dispositivos deste tipo, se bem que represente um pequeno acréscimo no custo das montagens e no tempo necessário ao desenvolvimento de programas destinados ao controlo e aquisição de dados, permite, por outro lado, em muitas situações, potenciar as capacidades analíticas das montagens, sendo de especial interesse, em termos de determinações sequenciais que de outra forma se tornam inexequíveis. Outra situação em que este dispositivo pode representar vantagens, é na monitorização de processos químicos, em que são usados vários detectores.

Por último, refira-se o facto de que ao longo dos diferentes trabalhos que são apresentados nestas dissertação, a sua utilização foi uma constante, e permitiu de uma

forma mais simples, tanto realizar a avaliação de transdutores potenciométricos, como abriu possibilidades de realizar montagens, destinadas à avaliação sequencial de vários parâmetros, numa mesma amostra. Em todos os casos, este equipamento demonstrou ser de grande fiabilidade, estabilidade e de simples instalação.

3.7. Bibliografia

1. Valcárcel, M e Luque de Castro, M, ***Automatic Methods of Analysis,*** Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1988)
2. Ward, C.R. e Reeves, J.H., ***Microcomputer Applications in Chemistry,*** Scott Foreman and Company, Illinois (1990)
3. Strobel,H.A., Heineman, W.R., ***Chemical Instrumentation: A systematic Approach,*** 3Ed, John Wiley & Sons, Inc, New York (1989)
4. Carr, J.J., ***Data Aquisition and Control: Microcomputer Applications for Scientists and Engineers,*** TAB Books Inc, PA (1988)
5. Mix, P.E., ***The design and Application of Process Analyzer Systems,*** John Wiley & Sons, New York (1984)
6. Thompson, B.G. e Kuckes, A.F., ***IBM-PC in the laboratory,*** Cambridge University Press, Cambridge (1989)
7. Cerdá, V. e Ramis, G., ***An Introduction to Laboraty Automation,*** John Wiley & Sons, Inc., New York (1990)
8. Betteridge, D. e Goad, T.B., ***The Analyst, 106,*** 1260 (1981)
9. Zipper, J.J., Flee, B. e Perone, S.P., ***Anal. Chem., 60,*** 66 (1988)
10. Tan, K.H. e Reed, H. L., ***Lab. Pract., 37,*** 71 (1988)
11. Gaaremstroom, P.D., English, J.C. e Perone, S.P., ***Anal. Chem, 50,*** 811 (1978)
12. Migneault, D. e Forcé, R.K., ***J. of Autom. Chem., 9,*** 125 (1987)
13. Sandifer, J.R., Beebe, K.R. e Uerz, D.S., ***Bull. of Electrchem., 4,*** 1061 (1988)
14. Ben-Yaakov, S., Raviv, R., Guterman, H. e Dayan, A., ***Talanta, 29,*** 267 (1982)
15. Reis, B.F., Godinho, O.E.S., Costa, W.F. e Aleixo, L.M., ***Química Nova, 10,*** 266 (1987)
16. Martin, C.R. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 51,*** 803 (1979)
17. Wall, P., Belinger, E.G. e Brown, T., ***Lab. Practice, 32,*** 88 (1983)
18. Wilmark, G., **Anal. Instrumentation, 13,** 145 (1984)
19. Lapa, R.A.S. e Lima, J.L.F.C., ***J. Autom. Chem., 13,*** 119 (1991)
20. Advantech Co., Lda, ***PCL 714 Users Manual*** (1990)

21. Beebe, K., Uerz, D., Sandifer, J. e Kowalski, B., ***Anal. Chem., 60***, 66 (1988)

22. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Pères-Olmos, R., ***Food Control*** (submetido)

CAPÍTULO 4

TITULADOR AUTOMÁTICO MULTIPARAMÉTRICO

CAPÍTULO 4

TITULADOR AUTOMÁTICO MULTIPARAMÉTRICO

4.1. Introdução

Nos últimos anos, tem ocorrido um aumento considerável do número e variedade de determinações analíticas sobre as mais diversas matrizes. No sentido de dar resposta a esta situação, têm sido procuradas alternativas aos processos manuais, o que originou o recurso à automatização das metodologias analíticas [1-4]. Essa possibilidade, teve enorme aceitação por parte dos laboratórios, uma vez que, além de permitir reduzir os custos de operação, veio permitir dar resposta ao número crescente de determinações.

Os primeiros esforços orientaram-se no sentido de mecanizar a execução das tarefas associadas aos processos analíticos, o que originou a concepção dos primeiros analisadores automáticos. Apesar desta tendência se ter iniciado na década de 60, só nos anos 70, dada a evolução ocorrida em diversas áreas, foi possível ultrapassar diversos problemas associados a materiais e tecnologias, começando, então, os conceitos de automatização e de automação, a serem linhas mestras no desenvolvimento de

equipamento analítico [4].

Actualmente pode-se assumir como verdadeiro, o pressuposto de que todas as metodologias analíticas são passíveis de automatização [5], o que corresponde à realização de um conjunto de tarefas sem a intervenção contínua de um operador, de forma a executar uma sequência analítica, com o intuito de determinar uma ou mais espécies químicas, presentes numa determinada matriz.

O grau de automatização pode ser muito variável, podendo ir desde a simples automatização do processo de medida, até a realização das múltiplas fases de uma metodologia analítica [4]. A complexidade inerente ao processo de automatização, depende de inúmeros factores e, na maior parte das vezes, da disponibilidade de equipamentos com as características necessárias.

Os factores limitantes da automatização de processos analíticos, residem, principalmente, na possibilidade de compatibilização de condições químicas e instrumentais, que permitam executar uma determinada sequência de operações, sem que para isso, a quantidade de equipamento envolvido e o tempo para a sua execução, se repercuta de forma exagerada, nos custos de instalação e de operação.

Apesar da forma de operação da maioria dos analisadores automáticos, actualmente utilizados, ser baseada na mimetização de processos manuais, muitos esforços têm sido dirigidos no sentido da sua simplificação, sendo de destacar, nesta área, a análise em fluxo, tanto contínuo como descontínuo, como por exemplo, a análise por injecção em fluxo (FIA) [6].

A opção por sistemas híbridos em se combinam os vários modelos de funcionamento, tem sido uma possibilidade que ao poucos tem vindo a ser utilizadas em analisadores comerciais, e tem demonstrado ser uma forma de ultrapassar algumas dificuldades, associadas às exigências particulares de algumas determinações.

O conceito de analisador automático é, normalmente, associada a equipamentos comerciais com determinados fins. No entanto, ocorrem muitas situações, em que o recurso à integração de equipamento corrente de laboratório, constitui uma alternativa, tanto em termos de rentabilização de equipamento existente, como na redução de custos de instalação, e a sua melhor adequação às exigências específicas de análise, para

as quais não existem sistemas comerciais.

A opção por um determinado modelo de automatização depende de múltiplos aspectos, sendo, *à priori*, de considerar, os relacionados com o tipo de sensores químicos a utilizar, o número e o tipo de reagentes e amostras, a velocidade de execução pretendida e o custo de instalação e operação. Outros critérios, devem também ser atendidos como por exemplo, as necessidades específicas dos laboratório onde vão ser implementados. Daí, que o desenvolvimento de sistemas analíticos automáticos deva atender a aspectos não só de índole conceptual e tecnológica, mas também os relacionados com as necessidades e disponibilidades do laboratório em que se prevê virem a ser utilizados.

Diversos autores têm dedicado grande parte do seu trabalho ao desenvolvimento de analisadores automáticos baseados em equipamento modular, em que são utilizadas técnicas condutimétricas, amperométricas, espectrofotométricas e potenciométricas [7-14].

Um dos aspectos que tem contribuído para a construção laboratorial de analisadores automáticos é a disponibilidade de computadores de baixo custo, e a facilidade da sua associação a instrumentos de laboratório controláveis, remotamente. Contribui também para esta situação, o facto de terem vindo a surgir uma vasta gama de circuitos comerciais, destinados a serem associados a microcomputadores, nomeadamente, aquisição de sinais analógicos e de transferência de informação, via sinais digitais.

Como já foi referido, os sensores químicos desempenham um papel preponderante em qualquer sistema analítico. Daí, que a sua selecção deve ser efectuada em função das vantagens que apresentam e, atendendo também, às características associadas às matrizes em estudo, não podendo ser esquecidos aspectos como o custo e a complexidade de instalação.

Neste sentido, apresenta-se neste capítulo o desenvolvimento de um titulador automático, baseado na interligação de aparelhagem corrente de laboratório, destinado a efectuar determinações multiparamétricas, através de metodologias potenciométricas.

Como já foi referido anteriormente (Capítulo 3), quando se pretende a realização

de determinações multiparamétricas, usando detecção potenciométrica, torna-se necessário o recurso a instrumentação nem sempre disponível, comercialmente, mas, cuja construção laboratorial, é exequível [15]. A sua associação a equipamento corrente de laboratório e também controlável digitalmente, permitiu realizar sistemas automáticos, destinados à execução da determinação de vários parâmetros sobre conjuntos de amostras. Na selecção de todo o equipamento utilizado, tiveram-se em atenção diversos aspectos, como: as suas características de funcionamento, nomeadamente a estabilidade, fiabilidade e robustez. Além disso, uma vez que se torna fundamental a sua interligação a uma unidade de controlo e aquisição de dados, torna-se necessário que todos os equipamentos utilizados, apresentem possibilidade de interligação através de protocolos padronizados, de forma a não tornar necessário a instalação de circuitos suplementares.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Aparelhagem utilizada

Os decimilivoltímetros utilizados eram da marca Crison modelo 2002. Este equipamento dipõe de uma porta de comunicação, pela qual pode enviar, através de sinal série, os valores das leituras, intervaladas de três segundos.

Na selecção dos diferentes eléctrodos indicadores, utilizou-se um comutador de canais, já anteriormente referido (Capítulo 3), cujo comando foi feito a partir de um microcomputador, que efectuava também a aquisição de dados.

O amostrador utilizado, era do tipo "prato rotativo" da marca Crison modelo 2041. Neste, cada uma das amostras e restantes soluções, bem como os vasos de lavagem, ocupavam posições definidas. A selecção de qualquer um dos vasos é efectuada, rodando o prato, até que o vaso desejado seja posicionado sob o conjunto de eléctrodos, sendo seguidamente elevado. O agitador utilizado, era comandado a partir da unidade de controlo do amostrador. Por sua vez, o comando desta unidade, era efectuado a partir do microcomputador, com quem comunicava através de sinais série, sendo esta comunicação bidireccional, ou seja, recebia instruções a serem por ele executadas e enviava dados sobre o seu estado de funcionamento. Os vasos utilizados no amostrador e destinados a conter soluções e amostras, eram de polietileno e com capacidade de 100 mL.

Na adição de soluções foram usadas buretas automáticas da marca Crison modelo 2031 ou 2032. Este equipamento possui porta de comunicação série, usando padrão de comunicação RS-232C.

A cada bureta utilizada associou-se uma seringa da marca Hamilton com capacidade requerida na operação, sendo possível a utilização de seringas com volumes de 2,5, 5 e 10 mL, da marca Hamilton, modelos 1002, 1005 e 1010. A movimentação do êmbolo das seringas é feita através de um motor passo-a-passo (de comando

numérico), permitindo movimentação correspondentes a 1 passo do motor, o que corresponde a volumes da ordem de 1mm^3, quando se usam seringas com capacidade de 2,5 mL. No entanto, dada a flexibilidade dos tubos de teflon usados na condução da solução para o vaso de medida, a precisão de volumes é ligeiramente inferior ($\approx$ 3 mm^3). Além do controlo de movimentação do êmbolo da seringa, é possível comandar o posicionamento da válvula de entrada/saída, o que permite seleccionar o tubo, pelo qual é movimentada a solução para a seringa. Foi utilizado, normalmente, um tubo de maior diâmetro (ϕ = 1 mm) para enchimento e um de menor secção (ϕ = 0,5 mm) no de adição. A opção por diferentes diâmetros, é devida a que, durante o enchimento da seringa, em velocidade máxima do motor, a pressão no interior da seringa, sendo inferior à atmosférica, origina a libertação dos gases dissolvidos nas soluções. A sua acumulação dentro da seringa, pode constituir fonte de erros nos volumes seguidamente adicionados.

No tubo de saída, uma vez que nele a pressão é positiva, tal problema não se coloca. Na extremidade deste, foi colocado um dispositivo antidifusor comercial, ou, em alternativa, reduziu-se o seu diâmetro. Desta forma, torna-se possível evitar a passagem de solução para o vaso de medida, por difusão, a qual, ocorre apenas, quando é executada uma adição por parte da bureta.

Os computadores utilizados, como unidade de controlo e aquisição de dados, eram do tipo PC compatível. Os usados eram da marca Philips modelo TC100, com uma configuração de 512 kbytes de memória RAM, microprocessador a 4,77 MHz , duas portas de comunicação série, uma unidade de leitura/escrita de discos flexíveis, placa gráfica padrão EGA e uma porta de comunicação paralela. Como periféricos, associou-se um monitor monocromático EGA e uma impressora de matriz de pontos. Alternativamente, utilizou-se um microcomputadore da marca Topis modelo Super-16 do tipo AT, com 2 Mbytes de RAM, unidade de disco rígido de 40 Mbytes, placa gráfica VGA, com portas de comunicação paralela e série.

4.2.2. Comunicação de dados e comandos

A transferência de dados entre equipamentos foi feita, usando comunicação série, usando-se padrão RS-232C, tendo os protocolos utilizados, sido os fixados pelo fabricante da aparelhagem. No caso do controlo do comutador de canais, a transferência de dados foi feita através de comunicação paralela (detalhes apresentados no Capítulo 3).

No esquema eléctrico de ligação (Fig 4.2.2.1.) utilizaram-se duas portas de comunicação do microcomputador, tendo uma sido usada para controlo dos dispositivos actuadores (buretas e amostrador) e também para leitura dos dados correspondentes ao seu estado de funcionamento, e a outra para aquisição de dados, a partir do decimilivoltímetro.

Utilizaram-se, para ligação às portas série do microcomputador fichas DB25, e na ligação às portas do decimilivoltímetro, buretas e amostrador, fichas do tipo DIN 3.

Na transmissão de dados entre as buretas, o amostrador e o microcomputador, o protocolo utilizado foi:

- velocidade de comunicação: 2400 bit por segundo (baud)
- controlo de paridade: par
- sincronização: 1 bit de início (start bit)+ 2 bit no final (stop bit)
- caracter: 7 bit

No caso da comunicação entre o decimilivoltímetro e o microcomputador, o protocolo usado foi:

- velocidade de comunicação: 1200 baud
- controlo de paridade: sem controlo (none)
- sincronização: 1 bit inicial + 2 bit no final
- caracter: 8 bit.

No controlo do circuito usado no comando do selector de canais, utilizaram-se rotinas especialmente escritas para o efeito em linguagem Assembler, que se associaram ao programa principal durante a fase de ligação do programa objecto, ao sistema

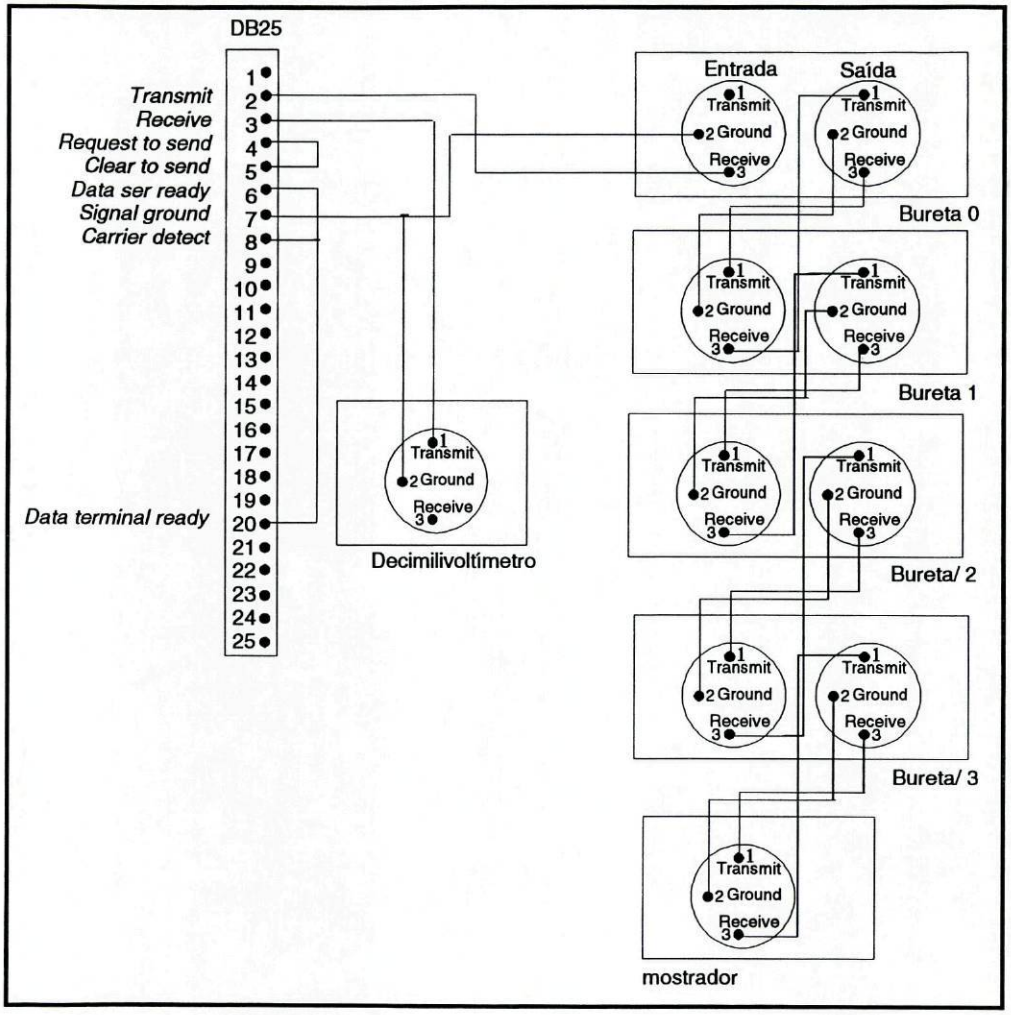


Figura 4.2.2.1. - Esquema das ligações utilizadas na transferência de informação

operativo.

As instruções de controlo das buretas são enviadas, usando palavras "strings" com o seguinte formato:

- primeiro caracter - indicação do número do dispositivo (0-9) - identificador do dispositivo no conjunto ligado em sequência. O número é definido pela posição do do actuador, na sequência usada na ligação do conjunto. Sendo possível utilizar até dez dispositivos, ao primeiro é atribuído o número zero e ao último o número 9.

- segundo caracter - indicação da posição da válvula de entrada/saída. Esta informação é enviada na forma entrada "I" (input) ou saída "O" (output). Em cada posição é estabelecida a ligação da seringa a um dos dois tubos (de enchimento ou de adição).

-terceiro caracter - sentido de movimentação do motor passo-a-passo. A informação é enviada na forma despejar "D" (dispense) ou encher "P" (pick-up).

-do quatro ao sétimo caracter - número de passos a serem executados pelo motor, num máximo de 2500, o que corresponde ao curso total do pistão.

Além do conjunto de caracteres usados para o controlo, as buretas permitem responder a comandos específicos, que, em resposta, indicam o estado de funcionamento do dispositivo. Assim, como resposta ao envio de uma palavra contendo o número correspondente à bureta seguido de "F" a bureta envia a indicação "Y" ou "N", consoante o dispositivo se encontra parado ou em funcionamento. Se o caracter enviado à bureta for "Z", em resposta, obtém-se a indicação sobre a posição do êmbolo na sua posição mais alta (completamente despejada) sendo a resposta também "Y" ou "N" consoante a resposta é afirmativa ou não.

É também possível anular comandos enviados sempre que necessário, transmitindo o número correspondente à bureta e seguidamente o caracter "C". No entanto, este comando só tem efeito, se não tiver sido enviado um caracter de mudança de linha "CR" (carriage return).

No caso do amostrador, os comandos a usar possuem uma estrutura semelhante aos utilizados no caso das buretas. Assim, o primeiro caracter da palavra enviada, designa a posição em que está colocado o amostrador. Por exemplo, se o amostrador for o

primeiro elemento da série de dispositivos, o primeiro caracter seria o zero. O posicionamento de determinada amostra é feito, usando o comando "G" (go), seguindo-se o número do vaso pretendido. A unidade de comando do prato, executa a movimentação, usando o caminho mais curto, o que permite reduzir o tempo necessário à rotação. Além da movimentação para um determinado vaso, permite ainda a movimentação para o vaso colocado na posição imediatamente seguinte, através do comando "A" (after) e imediatamente anterior, usando o comando "B" (before).

A subida do vaso posicionado sobre o elevador é feita enviando o caracter "D" (dispense) e a descida através do caracter "P" (pick-up).

É também possível saber em qualquer instante, o estado de funcionamento do amostrador, enviando o comando "F", respondendo a unidade com "Y" ou "*", consoante se encontra parado ou em funcionamento. Permite ainda saber se o vaso posicionado é o vaso colocado na posição 1 do prato, uma vez que este serve de referência, às restantes posições do amostrador.

O agitador é comandado pela unidade controladora do amostrador, sendo possível ligar ou parar o seu funcionamento usando os comandos "E" e "R", respectivamente.

O amostrador permite também executar, automaticamente, (sem controlo a partir do microcomputador) ciclos de lavagem, sendo para isso necessário enviar informação, indicando qual deve ser o primeiro vaso de lavagem e o tempo para a sua execução. O mesmo deverá ser feito sobre a posição do segundo vaso de lavagem e também sobre o tempo de lavagem. Antes do envio destas informações, deverá ser enviado o comando "T". Um exemplo do comando a enviar sobre um ciclo de lavagem seria "0T14301540" que significaria que o amostrador colocado na posição, ou seja, o primeiro do conjunto de dispositivos ligados em série, receberia a informação sobre o ciclo de lavagem, usando o copo 14 durante 30 segundos e o copo 15 durante 40 segundos. O início do ciclo de lavagem é feito, enviando o comando "L".

A utilização do comando "S" (status), permite também saber qual o estado do amostrador. Em resposta a este comando, é enviado pelo controlador do amostrador, um conjunto de dados, indicando a posição do elevador de amostras ("P" ou "D"

consoante o vaso posicionado se encontra apoiado no prato ou elevado), o número do vaso posicionado, o número de vasos que pode conter o prato de amostragem, qual a posição do primeiro vaso a usar no ciclo automático de lavagem e o tempo de duração, acontecendo o mesmo para o segundo vaso de lavagem.

A recepção de dados a partir do decimilivoltímetro utilizado, via porta série, usando protocolo RS-232C, é feita, lendo um conjunto de 31 caracteres que são por ele enviados, sendo necessário, seguidamente, efectuar a sua interpretação. Assim, os dois primeiros caracteres podem ser "E:", "pH" ou "pX", ou seja o modo de funcionamento do decimilivoltímetro. Segue-se um espaço ou dois, consoante o valor da grandeza tem sinal positivo ou negativo. No caso de valores negativos, o segundo espaço é substituído pelo sinal "-". Os seis caracteres que se seguem, representam o valor da grandeza medida na forma XXXX.X no caso da leitura ser feita em potencial, XX.XXX no caso da leitura de pH ou pX. Os zeros à esquerda do valor, são substituídos sempre, por espaços. Segue-se um espaço e depois dois caracteres correspondentes às unidades correspondentes à medida, podendo ser "mV" ou dois espaços. Segue-se o caracter de mudança de linha ("LF" - *line feed*).

Os caracteres seguinte da palavra são "T:", seguindo-se dois espaços, um outro espaço ou o sinal "-", três caracteres da parte inteira do valor da temperatura, um ponto ".", um caracter correspondente ao valor da parte decimal do valor da temperatura, dois caracteres indicando graus centígrados "°C", um espaço e por último dois caracteres de mudança de linha ("LF").

Esta palavra de 31 caracteres necessita ser lida como uma quantidade alfanumérica por parte da unidade de aquisição de dados (microcomputador), e processada de forma a retirar de posições definidas, os valores correspondentes à medida. Uma vez, que a comunicação de dados entre o decimilivoltímetro e o microcomputador é assíncrona, torna-se necessário verificar a boa recepção de todo o conjunto de caracteres, o que pode ser feito, verificando a presença de alguns simbolos que têm posição fixa dentro da sequência alfanumérica, como por exemplo os pontos decimais, a indicação de "°C" e "mV". No caso da sequência alfanumérica não possuir esses

caracteres nas posições correctas, torna-se necessário ignorar esse conjunto recebido e efectuar nova leitura.

4.2.3. Programas desenvolvidos

Os programas destinados ao controlo do equipamento e aquisição de dados, foram escritos em BASIC, usando QuickBasic versão 4.5.

A implementação dos algoritmos, em programa, foi feita de forma modular, permitindo assim a sua mais fácil e rápida alteração. Este aspecto motivou a escolha da linguagem de programação BASIC pois que a inexistência de interpretadores para a maioria das linguagens, obriga a que cada vez que é necessário alterar o algoritmo em execução, seja necessário executar, de novo, a compilação e a ligação ao sistema operativo (link), tarefas simplificadas, quando se executam os programas em modo interpretado.

Como é sabido, a velocidade de execução é bastante penalizada no caso do uso de linguagem não estruturada de alto nível. No entanto, os tempos de execução dos programas utilizados, mostraram ser, consideravelmente menores, do que os necessários à estabilização dos detectores potenciométricos e à execução das tarefas por parte do equipamento analítico, utilizado.

4.3. Resultados e sua discussão

4.3.1. A montagem desenvolvida

Na montagem desenvolvida para realizar o doseamento sequencial de forma automática sobre múltiplas amostras, utilizaram-se quatro buretas de pistão, um decimilivoltímetro, um amostrador automático, um comutador de eléctrodos e um microcomputador associado a uma impressora de matriz de pontos (Fig 4.3.1.1.).

A implementação dos algoritmos de controlo, foi feita em função do conjunto de tarefas envolvidas na execução das metodologias a utilizar, e atendendo às características químicas das matrizes.

Os resultados obtidos durante a sua utilização, demonstraram ser necessário executar algumas adaptações no controlo, no sentido de minimizar o tempo necessário à execução do conjunto de tarefas. A optimização dos tempos requeridos pelas tarefas associadas à lavagem das seringas e à rotação do prato do amostrador, permitiu reduzir o tempo necessário à execução das determinações.

No sentido de evitar a ocorrência de erros devidos a possíveis falhas de algum dos componentes da montagem, foi incluida no programa desenvolvido, uma fase inicial de teste dos dispositivos. Para isso, era enviado a cada um deles, um comando de verificação, e avaliadas as respostas por eles enviadas. No caso do decimilivoltímetro, por exemplo, o teste era feito, executando um conjuntos de leituras e, no caso de apresentarem na recepção (no microcomputador) o formato adequado, o dispositivo era considerado como ligado e em transmissão de dados.

O teste do comutador de canais era realizado no início do processo, seleccionando os diferentes canais a que estavam ligados eléctrodos, e verificando a estabilidade dos valores, lidos pelo potenciómetro. No caso de haver problemas de comutação ou de ligação, o sinal não se mantinha estável e o microcomputador informava

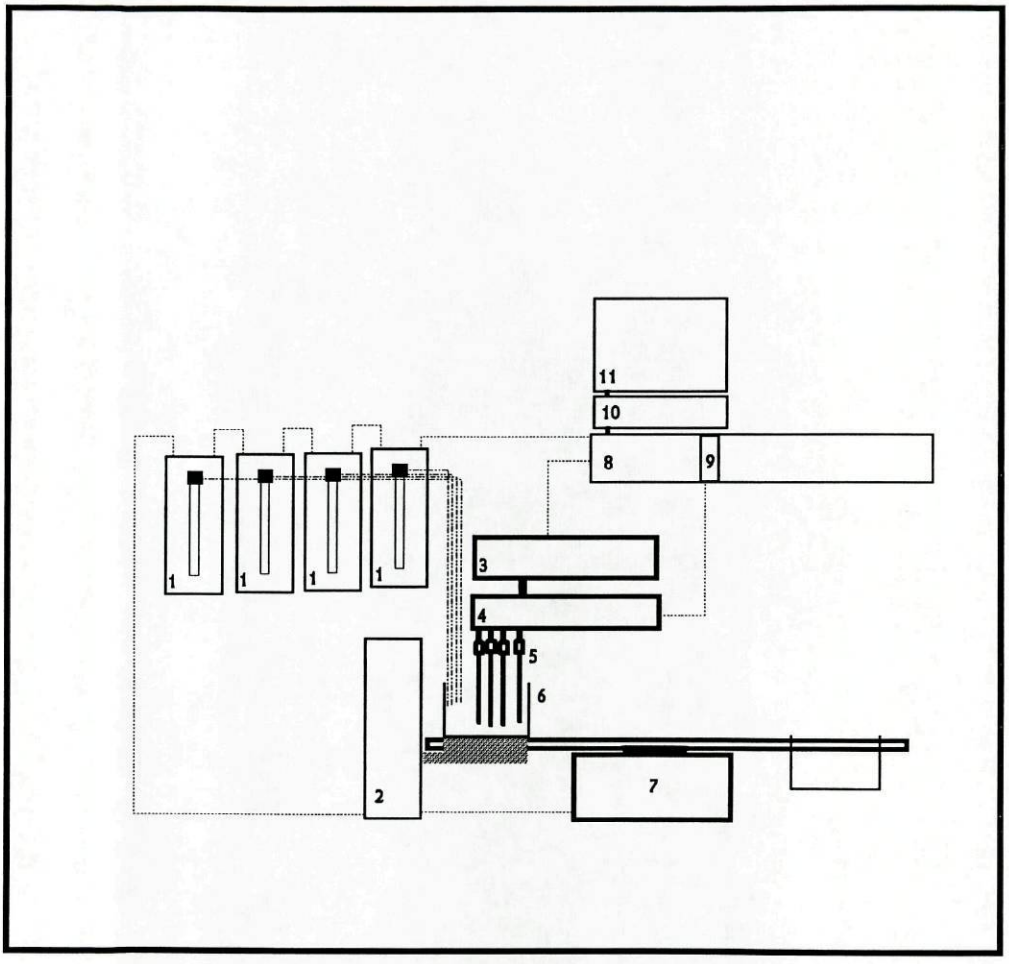


Figura 4.3.1.1. - Esquema do analisador automático desenvolvido. 1- Buretas; 2- Amostrador; 3-Decimilivoltímetro; 4-Comutador de eléctrodos; 5-Eléctrodos; 6-Vaso de ensaio; 7-Motor do prato do amostrador; 8-Microcomputador; 9-Circuito de controlo do comutador; 10-Impressora; 11-Monitor vídeo

o operador, emitindo um sinal sonoro, sendo parado o processo analítico.

A sequência de operações a realizar pelo sistema, foram definidas em função do protocolo analítico a ser executado, incluindo-se as fases de lavagem de eléctrodos, calibrações dos mesmos, bem como as determinações analíticas.

Uma vez que na montagem se utiliza apenas um único decimilivoltímetro, a selecção dos diferentes eléctrodos, que vão sendo utilizados ao longo do processo analítico, é feita pelo comutador de canais, que executa a sua selecção. Cada eléctrodo tem por isso uma posição definida no comutador, posição essa, definida, inicialmente, pelo operador.

A selecção de cada uma das saídas digitais da placa de controlo, é efectuada ao longo do processo sequencial, em função da etapa em execução, sendo essa sequência controlada pelo programa principal. Como já foi referido anteriormente, a activação das diferentes saídas digitais, origina a polarização directa do transístor correspondente que, por sua vez, é responsável pelo fecho do "reed-switch" correspondente a determinado eléctrodo (Capítulo 3).

O controlo do amostrador era realizado a partir do programa principal, que enviava ordem de comutação do vaso, que era necessário posicionar, e realizava as esperas necessárias, até à sua colocação, sob o elevador de amostras.

No caso do comando das buretas, o enchimento e adição era também controladoa partir do programa principal, que também executava o reconhecimento da posição dos êmbolos e válvulas.

O controlo do tempo necessário à execução das operações a realizar pelas buretas e amostrador, foi efectuado a partir da leitura da informação que estes dispositivos permitem enviar ao microcomputador, acerca do seu estado de funcionamento. Assim, cada vez que um desses dispositivos necessitava ser activado, era executada, inicialmente, a leitura do seu estado (ocupado/em espera) e caso se encontrasse em espera, era enviado o comando da operação a ser realizada. Caso contrário, o processo era repetido até obter a informação de "em espera". No caso do amostrador o esquema é semelhante, sendo também necessário enviar informação sobre subida e descida do vaso posicionado

e do estado do agitador a ele associado.

Os programas destinados ao comando do microcomputador, foram desenvolvido de forma modular, no sentido de poderem ser ràpidamente adaptados a diversas montagens, que incluam o mesmo equipamento. Na maior parte dos casos, apenas se torna necessário alterar a sequência de execução das subrotinas utilizadas.

4.3.2. *Avaliação das características do titulador*

O tiulador desenvolvido foi utilizado durante longo período de tempo, suficiente para ter demonstrado as suas características operacionais, e possíveis problemas de funcionamento.

Os programas destinados ao controlo da montagem e à aquisição de dados, apesar de elaborados em linguagem de programação que não permite elevada velocidade de execução, revelaram-se no entanto adequados ao comando e aquisição de dados.

A robustez da montagem desenvolvida é também razoável, atendendo à necessidade de instalação dos diversos cabos de comunicação de dados e de ligação de eléctrodos. No entanto especial atenção deve ser colocada na escolha dos ligadores e condutores eléctricos, em especial no caso dos usados na ligação dos eléctrodos indicadores. O mesmo cuidado deve ser colocado na selecção das fichas utilizadas, para estabelecer as ligações.

O amostrador utilizado na montagem demonstrou ser a peça de equipamento menos robusta em termos de utilização continuada, uma vez que o controlo de posição, é executado através de um sensor óptico e de marcas reflectoras colocadas sob o prato de amostras. Este processo obriga a que especial atenção deva ser dada ao seu estado de limpeza.

A montagem automática, quando em funcionamento contínuo, por períodos de tempo correspondentes à execução de determinações sobre vários conjuntos de amostras, (10 amostras em cada conjunto) demonstrou um funcionamento estável e sem necessidade de intervenção do operador.

4.4. Conclusões

O desenvolvimento de um titulador automático, à custa de material corrente, na maioria dos laboratórios, torna-se possível desde que recorra a uma unidade de controlo e aquisição de dados como, por exemplo, um vulgar microcomputador

A montagem apresentada destinada à execução de determinações multiparamétricas, usando metodologias potenciométricas, utiliza equipamento de comutação dos diferentes eléctrodos ao longo do processo analítico, que, apesar de não ser de origem comercial, pode ser construído, conforme foi referido no Capítulo 3.

O programa de controlo desenvolvido, uma vez que foi construído de forma modular, permite ser fàcilmente modificável e adaptável à realização de diversas sequências analíticas. Isto significa que, após um estudo prévio das condições químicas das amostras em avaliação, e defenido o protocolo analítico a utilizar, os procedimentos possam ser fàcilmente implementados de forma automática, desde que se recorra a metodologias potenciométricas. Em muitas situações, as montagens constituirão alternativas às metodologias manuais.

Uma vez que o esquema usado na comunicação de dados entre os diversos elementos, constitui um padrão de comunicação entre sistemas digitais e está disponível na maioria do equipamento de laboratório, a sua instalação não requer instrumentação suplementar.

A utilização do titulador desenvolvido, ao longo de um período de vários meses, demonstrou que este possuía características de robustez e fiabilidade que permitiam a sua utilização na rotina laboratorial.

4.5. Bibliografia

1. Cerdá, V. e Ramis, G., ***Laboratory Automation***, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1990)
2. Thompson, B.G. e Kuckes, A., ***IBM-PC in the laboratory***, Cambridge University Press , Nova Iorque (1989)
3. Miller, D. e Miller, K., ***Microprocessor Applications***, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1987)
4. Valcárcel, M. e Luque de Castro, M.D., ***Automatic Methods of Analysis***, Elsevier, Nova Iorque (1988)
5. Carr, J.J., ***Data Acquisition and Control***, Tab Books, Nova Iorque (1988)
6. Strobel, H.A. e Heineman, W.R., ***Chemical Instrumentation: A systematic Approach***, 3ª Ed., Nova Yorque 1989
7. Ben-Yaakov, S., ***Marine Electrochemistry***, John Wiley & Sons (1981)
8. Xiong, X., Zhu, Y.Z. e Zhou, X., ***Anal. Chim. Acta, 258***, 33 (1992)
9. Smit, J.C. e Smit, H.C., ***Anal. Chim. Acta, 143***, 45 (1982)
10. Smit, J.C., Smit, H.C., Steigstra, H. e Hannema, U., ***Anal. Chim. Acta, 143***, 79 (1982)
11. Bateson, S.W., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Journ. Autom. Chem., 5***, 174 (1983)
12. Házi, J., Daruházi, L., Pinér, O. e Szakály, Z., ***Mikrochim. Acta, II***, 379 (1986)
13. Clark, I. e Peters, M., ***Journ. Autom. Chem., 9***, 44 (1987)
14. Ibañez, J.A., Victoria, L. e Barzanallana, R.M., ***Journ. Autom. Chem., 11***(3), 129 (1989)
15. Lapa, R.A.S. e Lima, J.L.F.C., ***J. Autom. Chem., 13***, 119(1991)

CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA SIMULTÂNEA DA ACIDEZ TOTAL, CLORETOS E FLUORETOS EM VINAGRES

CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA SIMULTÂNEA DA ACIDEZ TOTAL, CLORETOS E FLUORETOS EM VINAGRES

5.1. Introdução

O interesse do conhecimento do valor da acidez de um vinagre resulta do facto, de que, sendo os vinagres produzidos nos países mediterrâneos, provenientes do vinho, devem conter 1% de ácidos voláteis (expresso em termos de ácido acético) por cada grau alcoólico do vinho de onde provêm. Em relação aos iões cloreto e fluoreto, a sua presença nos vinagres é normal, uma vez que se encontram nos vinhos que lhe dão origem. No entanto, a presença de ião cloreto em quantidades elevadas, pode indicar a adição de cloreto de sódio durante o processo de clarificação com resinas de troca iónica. No caso do ião fluoreto, uma vez que o conteúdo nos vinhos neste ião, é menor que 1 mg/L, a sua presença em quantidades superiores nos vinagres pode sugerir de utilização de anti-sépticos fluorados ou armazenamento em cubas com revestimentos contendo fluorsilicatos. No entanto, de acordo com resultados apresentados na literatura [1], os vinagres apresentam quantidades de fluoreto mais elevadas que os vinhos [2, 3].

Por outro lado, os eléctrodos selectivos de iões (ESI), são hoje correntemente usados, em laboratórios de controlo bromatológico, na determinação de muitas espécies em produtos alimentares, através da potenciometria directa, de métodos de adição ou de volumetrias, em que os ESIs são usados como processo de detecção do ponto final, substituindo, com vantagens, outras metodologias. Esta situação não surpreende, dado o baixo custo dos equipamentos e as características dos ESIs que tornam desnecessárias laboriosas preparações das amostras, sendo os valores independentes da côr e da reologia dos materiais a analisar.

Podem-se identificar, fundamentalmente, dois tipos de dificuldade associadas à realização das determinações com ESIs: a definição dos períodos e critérios de espera necessários para que os ESIs adquiram um potencial estável, quando as medidas são efectuadas por potenciometria directa ou com métodos de adição, e, consequentemente, o envolvimento de pessoal afecto às determinações; as outras ocorrem no caso das determinações envolverem volumetrias, devido à pouca versatilidade da maioria dos tituladores automáticos, disponíveis comercialmente, que só, em casos excepcionais, permitem efectuar as determinações assistidas por mais que um ESI.

Com o intuíto de simplificar a determinação da acidez total, cloreto e fluoreto em vinagres, desenvolveu-se e avaliou-se um titulador automático, destinado a efectuar numa mesma amostra, a determinação de forma automática e sequencial desses parâmetros. A montagem opera, simultâneamente, com diversos eléctrodos selectivos, e efectua determinações por titulação potenciométrica e por métodos de adição.

A escolha dos parâmetros foi devida a que, impondo a legislação de diversos países o seu controlo [4], origina que a sua determinação seja uma situação analítica de rotina. Por outro lado, na determinação destes três parâmetros, torna-se possível a compatibilização das condições químicas, necessárias à operação dos três eléctrodos selectivos a, tornando possível a determinação sequencial dos três parâmetros, nestas matrizes.

Na montagem utilizada (Capítulo 4), executa as determinações por metodologias potenciométricas. O equipamento envolvido na montagem é corrente, na maioria dos laboratórios.

Usando a montagem desenvolvida, executaram-se os doseamentos referidos em amostras de vinagre, tendo os resultados por ela fornecidos, sido comparados com os fornecidos por metodologias, usadas como referência.

5.2. Parte experimental

5.2.1. Instrumentação e eléctrodos

O equipamento utilizado nas medidas de potencial, na adição de soluções e na amostragem foi referido anteriormente (Capítulo 2). Todos dispunham de uma porta de comunicação série. A comunicação entre as buretas de pistão, o decimilivoltímetro, o amostrador automático e o computador, foi feita através de ligações série. Os pormenores de interligação foram também já apresentados.

Nas determinações efectuadas pela metodologia usada como referência, usou-se o mesmo tipo de equipamento, na medida de potenciais e na adição de soluções.

Na selecção dos diferentes eléctrodos selectivos, utilizados, usou-se o comutador de eléctrodos de construção laboratorial, comandado através de sinais paralelos (Capítulo 3), controlado através de uma placa Advantech modelo PCL-714.

No controlo de equipamento e aquisição de dados, foi utilizado um microcomputador da marca Unisys modelo PW300 a que se associou uma impressora da marca Epson modelo FX800.

O eléctrodo de referência utilizado era da marca Metrohm modelo 6.0726.100, tendo-se usado uma solução de KNO_3 0,1 M no compartimento externo. Este eléctrodo era comum a todos os eléctrodos indicadores, nomeadamente ao eléctrodo sensível ao protão.

Como eléctrodos indicadores, usou-se um eléctrodo de vidro Ingold 10/402/3092 sensível ao protão, um eléctrodo para fluoreto Orion 94-09, e um eléctrodo construção laboratorial de membrana cristalina homogénea, sensível a cloreto [6].

Os vasos destinados a conter amostras e padrões usados em todas as determinações, eram de polietileno.

5.2.2. Reagentes e soluções

Os critérios utilizados na preparação de todas as soluções foram anteriormente referidos (Capítulo 2).

Os sólidos usados na preparação das soluções padrão de cloreto e fluoreto (NaCl 0,5 *M* e NaF 0,001 *M*) foram condicionados em estufa durante a noite a 120°C e as soluções de hidróxido sódio foram tituladas com HCl padrão, antes da sua utilização.

As determinações de cloreto e fluoreto, pelo método de adição de padrão, foram efectuadas com a força iónica, ajustada com uma solução preparada por dissolução, em 600 cm^3 de água de 210 g de ácido cítrico, 294 g de citrato de sódio, 42,5 cm^3 de ácido perclórico concentrado (60% m/m). Após dissolução o pH era ajustado a 5,5 unidades, com uma solução saturada hidróxido de sódio. Por fim, o volume era completado até 1000 cm^3.

Na calibração do eléctrodo sensível ao protão, os tampões de pH utilizados, foram, numa solução 0,01 *M* em CH_3COOH e 0,01 em CH_3COONa (pH 4,644) e uma solução 0,05 *M* de $Na_2B_4O_7$ (pH 9,182) [7].

5.2.3. Aquisição de dados e controlo do sistema

A constituição da montagem desenvolvida para realizar as determinações automatizadas de acidez total, fluoreto e cloreto em vinagres (Fig 5.2.3.1), foi apresentada anteriormente (Capítulo 4).

O controlo do selector de eléctrodos era efectuado pelo microcomputador através do circuito de interligação, usando as saídas digitais disponíveis (Capítulo 3). A selecção de cada uma das saídas foi comandada ao longo do processo analítico, em função da etapa em execução, sendo essa sequência controlada pelo programa principal.

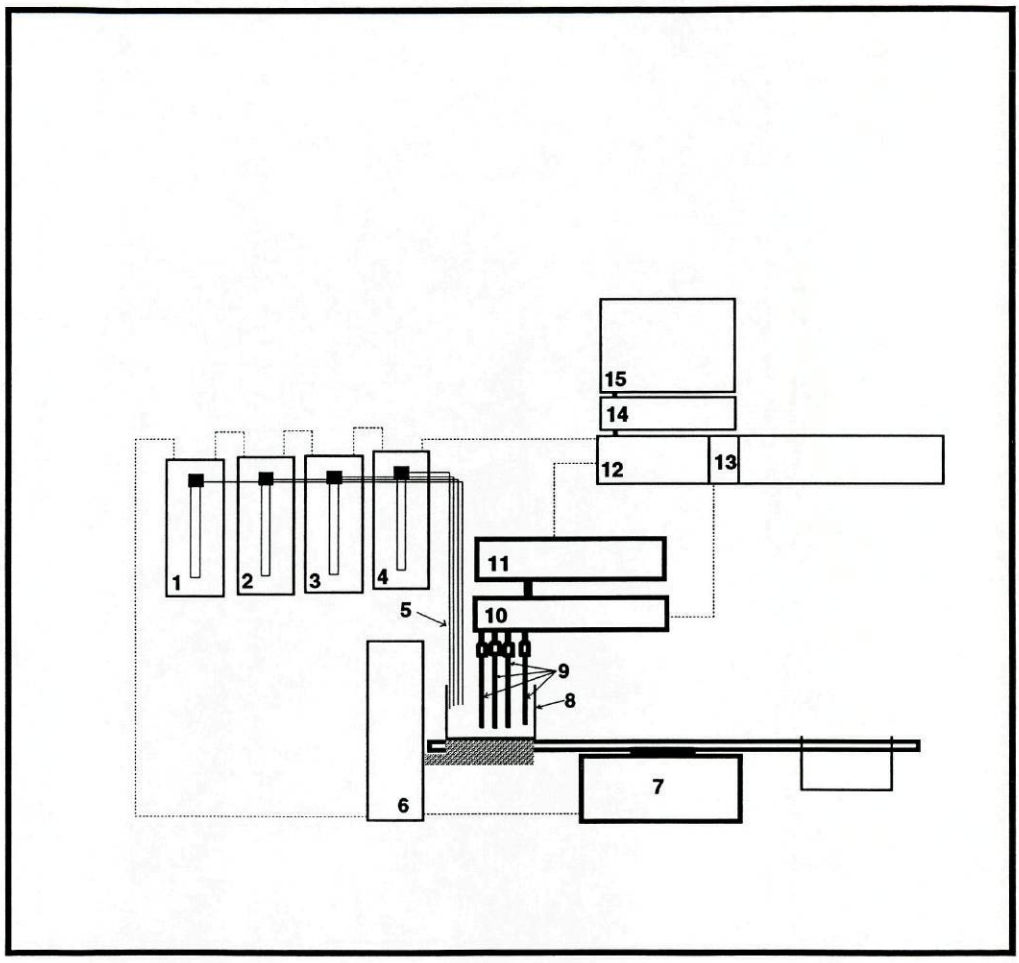


Figura 5.2.3.1. - Esquema da montagem utilizada. 1-Bureta para adição de hidróxido; 2-Bureta para adição de solução padrão de cloreto e fluoreto; 3-Bureta para adição de ácido: 4-Bureta para adição de ajustador de força iónica; 5-Tubos de adição; 6-Controlador do amostrador; 7-Motor do prato de amostras; 8-Vaso de ensaio; 9- ESIs; 10-Selector de eléctrodos; 11-Decimilivoltímetro; 12-Microcomputador; 13-Circuito de controlo do selector de eléctrodos; 14-Impressora; 15-Monitor vídeo

Os pormenores de comando foram também previamente apresentados (Capítulo 4).

Todos os programas destinados ao controlo do equipamento e aquisição de dados foram escritos em BASIC, usando-se QuickBasic versão 4.5.

Estes programas efectuavam o controlo do equipamento, condicionando-o ao comportamento dos eléctrodos nas condições experimentais concretas, em que, nesse momento, estavam a operar. Obtém-se, desta forma, um sistema automatizado, que faz uma avaliação da estabilidade dos potenciais, que, uma vez atingida, determina a execução das operações subsequentes.

5.2.4. Métodologias usados como referência

Uma vez construído o sistema automatizado para a determinação dos três parâmetros em vinagres, a qualidade dos resultados fornecidos foi avaliada, efectuando, em todas as amostras, determinações dos mesmos parâmetros, por processos convencionais bem estabelecidos.

A determinação da acidez total foi efectuada, titulando com NaOH 0,5 *M*, tomas de 10,00 cm^3 de vinagre, diluidas com 250 cm^3, usando, como indicador do ponto final, fenolftaleina [8].

No caso do anião cloreto, as determinações foram efectuadas por volumetria de precipitação com catião prata e detecção potenciométrica do ponto final, usando um eléctrodo selectivo de anião cloreto [8]. Este procedimento, foi também usado, na padronização da solução de catião prata, usada como titulante nas determinações anteriormente referidas.

A determinação do anião fluoreto foi feita por potenciometria, usando-se o método das adições [2]. Assim, a amostras de 25,00 cm^3 de vinagre foram adicionados 10,00 cm^3 de uma solução de NaOH 4 *M* e 5,00 cm^3 da solução ajustadora de força iónica. À solução assim preparada, foi adicionada a solução padrão de fluoreto de 1×10^{-3} *M*, tendo-se realizado 5 adições sucessivas de 1 cm^3. A medida era precedida

pela calibração do eléctrodo, com soluções preparadas de forma semelhante, mas, substituindo as toma de vinagre, por soluções padrão de fluoreto.

5.3. Resultados e sua discussão

5.3.1. Características de funcionamento dos eléctrodos

Embora existam algumas referências na literatura, ao uso de eléctrodos de cloreto e fluoreto, na determinação destes iões nos mais diversos produtos alimentares, nomeadamente em vinagres, não existe, tanto quanto se saiba, referências à sua determinação simultânea, quer por procedimentos manuais quer automáticos. Neste sentido tornou-se necessário encontrar um ajustador de força iónica, simultaneamente adequado para as duas medidas.

Na perspectiva das determinações efectuadas sobre a mesma amostra e com o mesmo ajustador de força iónica, foi necessário avaliar algumas características de funcionamento dos eléctrodos selectivos, pois, como é sabido, o seu comportamento pode variar significativamente, em função do ajustador de força iónica, nomeadamente o limite inferior de resposta linear, o limite inferior de detecção, a estabilidade dos potenciais e a velocidade de resposta em função da concentração do ião primário.

Considerando esta circunstância, avaliou-se, previamente e com detalhe, o comportamento dos dois eléctrodos selectivos de membrana cristalina, em presença do ajustador de força iónica utilizado, verificando-se um comportamento semelhante ao referido na literatura para estes eléctrodos, em presença de outras matrizes [3].

É contudo de salientar que, numa determinação sequencial do tipo da referida neste capítulo, o problema associado ao comportamento dos eléctrodos selectivos é mais amplo. Efectivamente, em várias fases do processo, os eléctrodos eram mantidos imersos em soluções sem ião principal, enquanto que os outros eléctrodos estão a efectuar as correspondentes medidas.

Esta situação recoloca a importância que tem, na qualidade dos resultados obtidos por potenciometria (excepto nas volumetrias), a preservação do estado físico das membranas, de modo a garantir a estabilidade dos potenciais por um período o mais largo possível.

Assim, no estudo realizado, destinado à determinação sequencial dos três parâmetros referidos, os dois eléctrodos de membrana cristalina, eram mantidos durante a fase de calibração do eléctrodo de vidro, em contacto com os correspondentes tampões e, posteriormente, durante a determinação da acidez total, eram submetidos a uma significativa variação de pH, embora neste caso, seja favorável, a presença do cloreto e do fluoreto existentes nas amostras de vinagres.

Justificou-se assim, que se tenha avaliado a estabilidade dos parâmetros das curvas de calibração dos ESIs de fluoreto e cloreto, quando eram imersos nas soluções tampão, durante os períodos e com a frequência semelhante às das determinações sequenciais. Em nenhum caso se observaram variações de declive superiores a ± 0,2 mV, ou variações nos valores absolutos dos potenciais maiores do que ± 0,5 mV, o que corresponde a um comportamento aceitável para eléctrodos selectivos de iões.

5.3.2. Procedimento automático

O processo (Fig 5.3.2.1.) era iniciado pela calibração do eléctrodo de vidro sensíel ao protão, com soluções tampão (pH 9 e 4), colocados nos dois primeiros vasos do amostrador. Estes valores de pH foram seleccionados em função da zona em que se tornava necessário o controlo do valor de pH, quer para a determinação da acidez total, nesta fase do processo, quer, posteriormente, para o doseamento de fluoreto e cloreto.

Para isso, o microcomputador enviava ao amostrador informação para posicionar a solução tampão sobre o elevador, sendo seguidamente mergulhado o conjunto de eléctrodos, fixados no suporte. Iniciava então a aquisição, de 3 em 3 segundos, dos valores de potencial, fornecidos pelo decimilivoltímetro. A operação era concluída, isto é, era considerado que os eléctrodos tinham atingido um potencial estável, quando os valores de três leituras não diferiam mais de 0,2 mV.

Seguidamente, era efectuada a calibração conjunta dos eléctrodos de cloreto e fluoreto; o amostrador transportava um terceiro vaso com 50,00 cm^3 da solução de

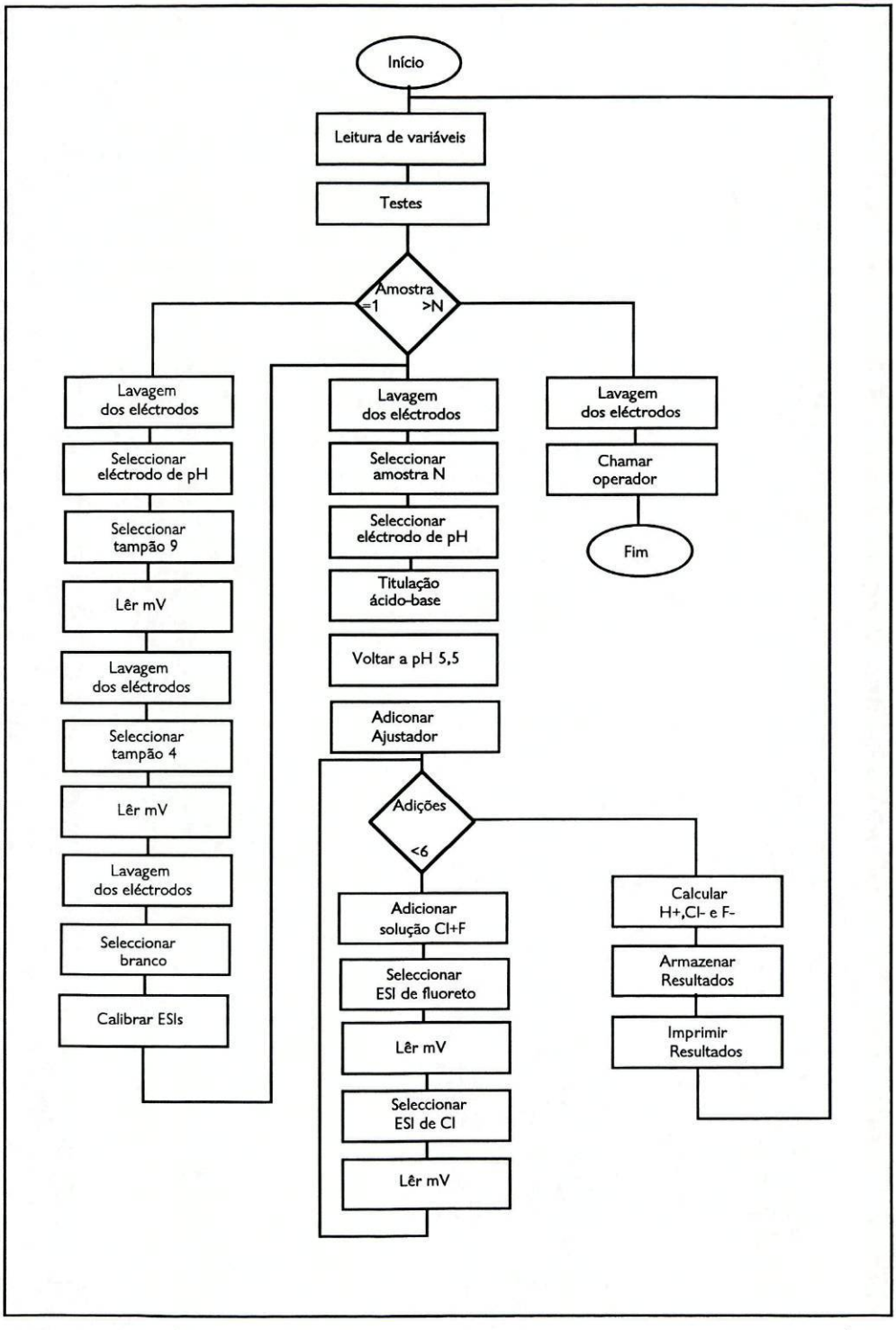


Figura 5.3.2.1. - Fluxograma simplificado do processo analítico

ajuste de força iónica e imediatamente era dada ordem à bureta de pistão para efectuar 4 adições de uma solução, que continha uma mistura dos dois aniões ($[F^-] = 1 \times 10^{-3}$ *M* e $[Cl^-] = 0{,}5$ *M*). Os volumes de solução adicionados eram seleccionados, de modo a que os correspondentes valores de potencial, fossem semelhantemente distribuídos por intervalo de concentrações semelhante ao que ocorreria nas posteriores determinações destas espécies nos vinagres. Entre cada adição, era efectuada a avaliação da estabilidade dos valores de potencial de cada um dos eléctrodos (o comutador seleccionava alternativamente os canais correspondentes a cada um dos ESI) por um processo semelhante ao referido anteriormente para o eléctrodo de vidro, mas fixando 0,1 mV, como critério de estabilidade da resposta dos eléctrodos.

Os valores recolhidos nas duas fases anteriormente referidas, eram usados para calcular os parâmetros da curva de calibração dos três ESI.

Após a fase de calibração, o amostrador apresenta aos eléctrodos a primeira amostra de vinagre a ser doseada, iniciando-se o processo, pela determinação da acidez total por volumetria ácido-base, pelo que, o comutador de canais, recebia a ordem de colocar o eléctrodo de vidro em contacto com o decimilivoltímetro. Então, uma bureta com NaOH era accionada, efectuando a adição do titulante, até o pH da amostra atingir cerca de 8 unidades.

Os volumes de titulante, adicionados desde o inicio da volumetria, eram seleccionados pelo programa principal, em função das variações de pH que originavam, decrescendo, na medida em que provocavam maiores variações de pH. Este procedimento permitia, por um lado, aumentar o rigor da determinação do ponto final (calculado a partir da 2ª derivada), e diminuir o tempo dispendido nesta fase do processo sequencial.

A paragem da volumetria quando o pH da amostra atingia cerca de 8 unidades, mostrou ser o critério mais conveniente, pois era suficiente, para originar boa definição do ponto final, e permitia reduzir, na fase subsequente, os volumes de acido (ou ajustador de pH e força iónica) necessários ao condicionamento da amostra, para serem efectuadas as medidas de cloreto e fluoreto. Esta precaução é importante para evitar uma excessiva diluição da amostra, o que dificultaria, ainda mais, as medidas de fluoreto geralmente presente nos vinagres em concentrações baixas.

Seguidamente, uma segunda bureta, executa a adição de ácido acético 1 *M* até pH cerca de 5,5 ou seja o pH do ajustador de força iónica após o que eram adicionados, com outra bureta, 25,00 cm^3 do ajustador de força iónica.

Na fase seguinte, eram executados os doseamentos de cloreto e fluoreto pelo método das adições. Para tal, era executado um conjunto de 4 adições de 1 cm^3 de uma solução que continha a mistura de cloreto e fluoreto, já utilizada na calibração dos ESI, e eram lidos os valores do potencial fornecido por cada um deles.

O valor das concentrações dos aniões era calculado pelo programa principal, considerando o conjunto de todas as adições efectuadas, desde o inicio do processo, ao volume inicial de toma de vinagre. Os valores do declive dos eléctrodos e o valor da constante da equação de Nernst modificada [9], utilizados nos cálculos, eram os previamente obtidos, a partir da calibração dos ESI, executada no início do processo.

Entre cada operação, tanto no caso das calibrações prévias como nas determinações nas amostras, o conjunto de eléctrodos era imerso, sequencialmente em dois vasos, com água desionizada e activando o agitador. A experiência demonstrou que, nestas condições a contaminação dos vasos de lavagem é desprezável, não afectando a qualidade dos resultados.

5.3.3. Determinação da acidez total, cloreto e fluoreto

A qualidade dos resultados das determinações fornecidas pelo sistema automático para a acidez total, fluoreto e cloreto, foram comparados com os obtidos pelos procedimentos convencionais para as mesmas amostras. Em ambos os casos, os valores considerados foram a média de 5 determinações sobre o mesmo vinagre, mas nos processos convencionais, a determinação de cada parâmetro era efectuada, separadamente, em cada toma (Tabela 5.3.3.1, 5.3.3.2. e 5.3.3.3.).

Os resultados obtidos para os três parâmetros, evidenciam um bom acordo entre o procedimento automático e os fornecidos pelas metodologias usadas como referência (Figs 5.3.3.1., 5.3.3.2. e 5.3.3.3.), podendo ainda observar-se uma maior precisão dos resultados obtidos, pela metodologia automática.

O tempo de execução do conjunto das determinações sobre cada amostra é de cerca de um quarto de hora, o que significa que, durante uma hora, são determinados 3 parâmetros em 4 amostras, apresentadas ao sistema, sem qualquer tratamento adicional. Como seria de esperar, a fase mais demorada da determinação sequencial, corresponde ao tempo dispendido com a determinação, em simultâneo, dos aniões, cloreto e fluoreto. Isto é fundamentalmente devido, ao tempo que o sistema tem que aguardar pela estabilização dos potenciais do ESI de fluoreto, principalmente, quando as medidas são relativas às primeiras adições, uma vez que correspondem a concentrações muito baixas deste ião.

O tempo que o sistema demora a efectuar as calibrações, é semelhante ao dispendido em cada determinação sequencial (limitado também pela estabilidade de potenciais do ESIs de fluoreto), mantendo-se, sem necessidade de recalibração até terminar as determinações nas amostras, contidas no prato do amostrador. Esta avaliação foi feita, comparando os resultados obtidos nas determinações efectuadas, pelo sistema, ao longo de várias horas de operação.

Tabela 5.3.3.1. - Resultados obtidos pelos processo automático e manual na determinação da acidez total

	Automático			Convencional	
Nome comercial	$[H^+]$	g/L	DR*	$[H^+]$	g/L
Campestre Branco	1,07 ± 1 x 10^{-2}	64,2 ± 0,8	+ 0,29%	1,07 ± 2 x 10-2	64,4 ± 0,9
Campestre Tinto	0,96 ± 1 x 10^{-2}	48,4 ± 0,9	+ 1,8%	0,820 ± 4 x 10^{-3}	49,2 ± 0,3
Cristal	0,827 ± 2 x 10^{-3}	49,7 ± 0,2	- 0,65%	0,833 ± 7 x 10^{-3}	50,3 ± 0,4
Guloso Branco	0,783 ± 1 x 10^{-3}	47,0 ± 0,1	-1,2%	0,793 ± 6 x 10^{-3}	47,2 ± 0,4
Guloso Tinto	0,958 ± 9 x 10^{-3}	57,5 ± 0,6	+1,5%	0,97 ± 1 x 10^{-2}	58,3 ± 0,6
Lezíria	0,852 ± 1 x 10^{-3}	51,1± 0,1	-0,80%	0,859 ± 5 x 10^{-3}	51,3 ± 0,3
Pataxo	0,862 ± 3 x 10^{-3}	51,7 ± 0,2	-1,0%	0,871 ± 7 x 10^{-3}	51,7 ± 0,4
Salata	1,108 ± 2 x 10^{-3}	66,5 ± 0,1	+0,65%	1,115 ± 6 x 10^{-3}	66,9 ± 0,4
Vila Flor	1,07 ± 1 x 10^{-2}	64,2 ± 0,6	+0,24%	1,07 ± 1 x 10^{-2}	64,4 ± 0,6

* - Desvio relativo do método convencional

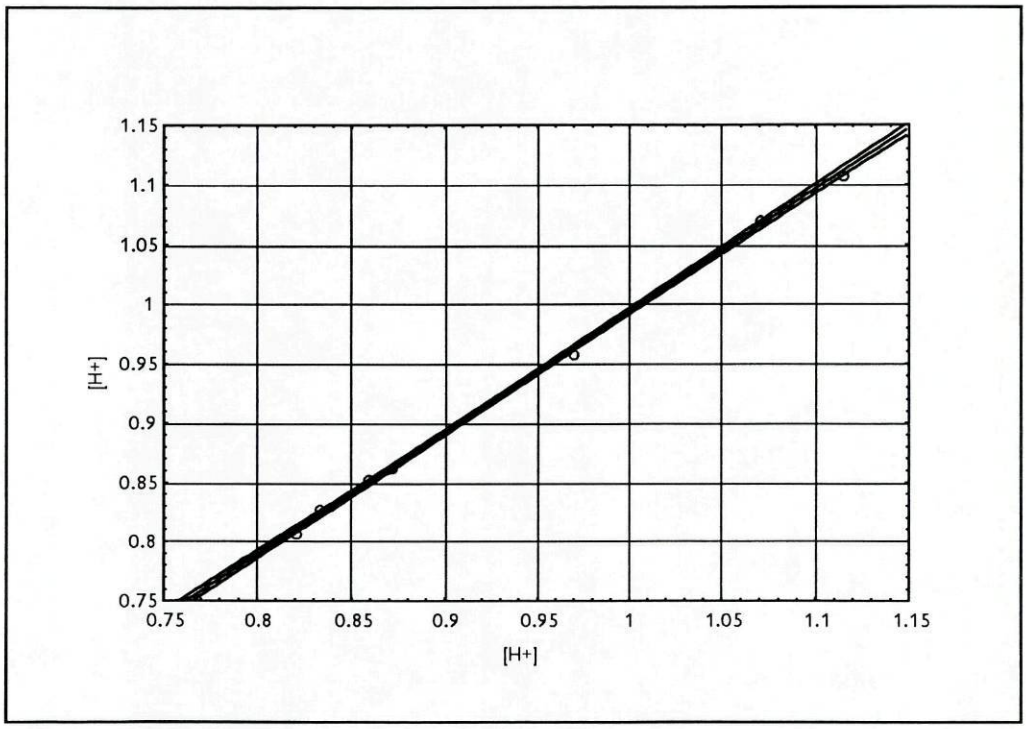


Figura 5.3.3.1. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia automática e por metodologia usada como referência na determinação da acidez ($y = 0,0296 + 1,0240\ x$, $r = 0,99986$). Apresentam-se também os limites de confiança para 95%.

Tabela 5.3.3.2. - Resultados obtidos por processo automático e manual na determinação de cloreto

	Automático			Convencional	
Nome comercial	$[Cl^-]$	mg/L	DR*	$[Cl^-]$	mg/L
Campestre Branco	$1{,}33 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-4}$	472 ± 13	-1,71%	$1{,}31 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-4}$	464 ± 6
Campestre Tinto	$1{,}41 \times 10^{-2} \pm 7 \times 10^{-4}$	499 ± 25	-0,94%	$1{,}42 \times 10^{-2} \pm 6 \times 10^{-4}$	504 ± 21
Cristal	$1{,}09 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-4}$	386 ± 7	-0,93%	$1{,}10 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-4}$	390 ± 27
Guloso Branco	$1{,}63 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-4}$	578 ± 8	-1,9%	$1{,}66 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-4}$	589 ± 11
Guloso Tinto	$1{,}47 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-4}$	521 ± 29	+3,3%	$1{,}42 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-4}$	504 ± 10
Lezíria	$0{,}99 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-4}$	353 ± 11	+1,9%	$0{,}97 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-4}$	346 ± 12
Pataxo	$1{,}06 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-4}$	376 ± 9	+0,36%	$1{,}06 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-4}$	375 ± 16
Salata	$1{,}37 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-4}$	487 ± 16	-0,60%	$1{,}38 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-4}$	490 ± 17
Vila Flor	$1{,}42 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-4}$	503 ± 19	+2,6%	$1{,}35 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-4}$	479 ± 17

* - Desvio relativo do método convencional

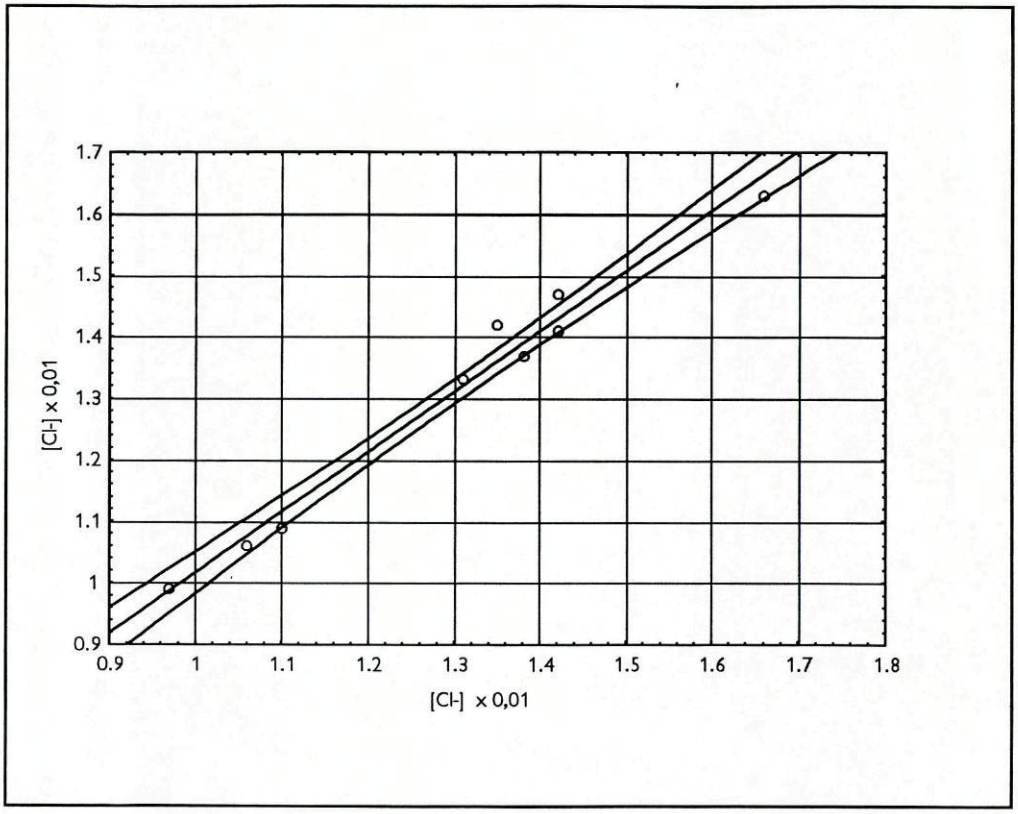


Figura 5.3.3.2. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia automática e por metodologia usada como referência na determinação de cloreto ($y = 0,0336 + 0,9987\ x$, $r = 0,99887$). Apresentam-se também os limites de confiança para 95%.

Tabela 5.3.3.3. - Resultados obtidos por processo automático e manual na determinação de fluoreto

	Automático			Convencional	
Nome comercial	$[F^-]$	mg/L	DR*	$[F^-]$	mg/L
Campestre Branco	$7{,}41 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-7}$	1,41 ± 0,01	-1,2%	$7{,}5 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	1,42 ± 0,07
Campestre Tinto	$2{,}7 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$	0,51 ± 0,03	- 3,6%	$2{,}8 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$	0,54 ± 0,04
Cristal	$7{,}4 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$	1,41 ± 0,02	- 2,6%	$7{,}6 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$	1,45 ± 0,02
Guloso Branco	$2{,}06 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$	3,91 ± 0,04	-1,4%	$2{,}09 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-6}$	3,99 ± 0,05
Guloso Tinto	$7{,}3 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$	1,37 ± 0,06	+1,3%	$7{,}2 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	1,37 ± 0,07
Lezíria	$7{,}43 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-7}$	1,41 ± 0,02	- 3,5%	$7{,}7 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$	1,48 ± 0,04
Pataxo	$1{,}44 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-6}$	2,74 ± 0,02	- 4,0%	$1{,}50 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-6}$	2,96 ± 0,07
Salata	$7{,}30 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-7}$	1,38 ± 0,02	- 1,4%	$7{,}4 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-6}$	1,41 ± 0,02
Vila Flor	$7{,}32 \times 10^{-5} \pm 8 \times 10^{-7}$	1,39 ± 0,02	- 0,41%	$7{,}36 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-7}$	1,39 ± 0,01

* - Desvio relativo do método convencional

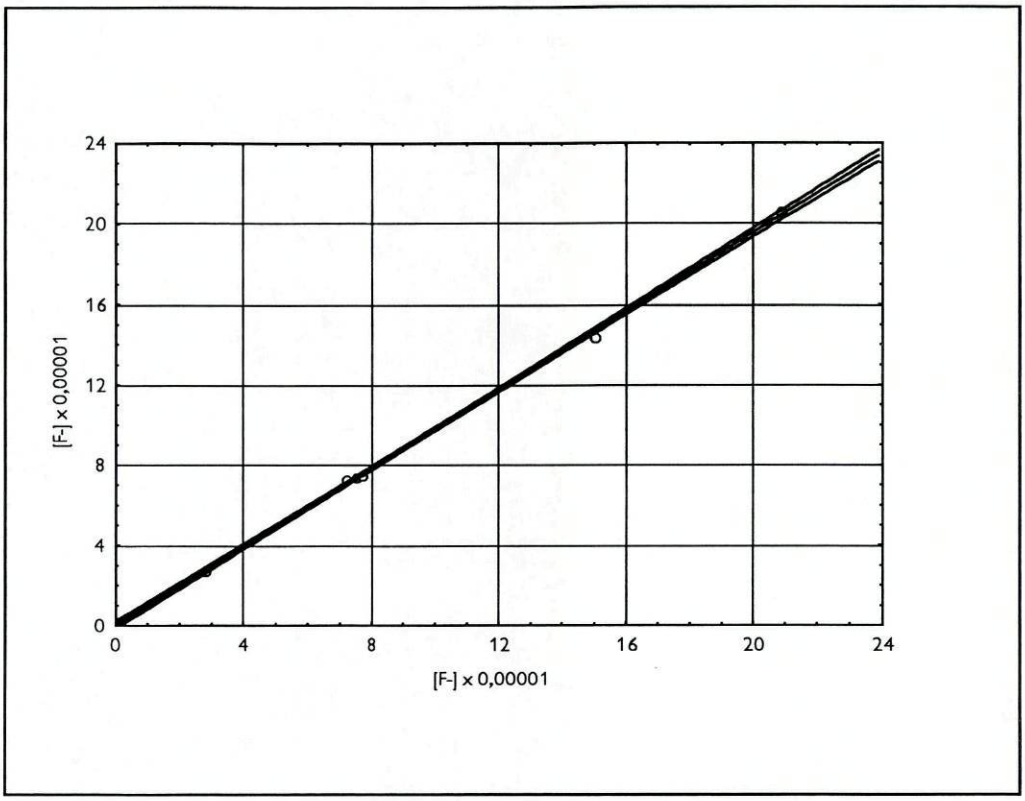


Figura 5.3.3.3. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia automática e por metodologia usada como referência na determinação de fluoreto ($y = 0{,}0361 + 0{,}987\ x$, $r = 0{,}99955$). Apresentam-se também os limites de confiança para 95%.

5.4. Conclusões

Os resultados obtidos nas determinações sequenciais de acidez total, cloreto e fluoreto, em vinagres, utilizando o sistema automático desenvolvido, demonstraram ser comparáveis aos fornecidos por procedimentos convencionais, com a vantagem de não requererem a intervenção de um operador.

O equipamento usado na realização da montagem (referida pormenorizadamente no capítulo 4), é corrente em laboratórios de controlo, pelo menos parcialmente, e a sua aquisição não é muito dispendiosa, o que torna exequível a instalação de montagens deste tipo, em laboratórios de rotina.

A capacidade da montagem operar simultaneamente com diversos ESI, é condicionada pela disponibilidade de um comutador de eléctrodos, controlável por microcomputador, unidade que, tanto quando é do nosso conhecimento, não existe disponível, comercialmente. Contudo, a sua montagem não é problemática como já foi referido, anteriormente (Capítulo 3), dado ser de fácil execução e utilizar material de baixo custo e disponível no mercado.

No estudo realizado foi possível compatibilizar condições químicas de forma a que as determinações podessem ser executadas de forma sequencial sobre uma mesma amostra. Outras situações analíticas poderão, contudo, ser contempladas, se o estudo prévio demonstrar ser possível compactar outras determinações potenciométricas, que se efectuam correntemente em análise de alimentos, sendo somente necessário, introduzir pequenas adaptações no seu modo de funcionamento. É previsível, que a única limitação decorra da disponibilidade de um electrólito ajustador de força iónica e eliminador de interferência, a que seja compatível com as espécies a determinar, sequencialmente

Por último, destaca-se que o número de espécies que podem ser determinadas por um sistema do tipo referido, depende do número de canais disponíveis no selector de ESIs a incorporar na montagem, supondo que é possível, resolver os problemas químicos associados à coexistência de vários ESI, na mesma solução.

5.5. Bibliografia

1. Garcia, C., Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Pérez-Olmos, R., ***Food Chem., 45,*** 365 (1992)
2. Alcorta, J.C., Elias, I., Lima, J.L.F.C. e Pérez-Olmos, R., ***Rev. Port. Farm., 39,*** 35 (1989)
3. Pérez-Olmos, R., Hardisson, A., Elias, I., Rios, R. e Martin, M.M., ***Belg. J. Food Chem. Biotechnol., 45,*** 208 (1990)
4. ***Reglamentaciones Técnico-sanitárias del Sector Alimentário,*** Vol. I, A.M.V. Ediciones, Madrid (1988)
5. Lapa, R.A.S. e Lima, J.L.F.C., ***J. Autom. Chem., 13,*** 119 (1991)
6. Lima, J.L.F.C. e Rocha, L.S.M., ***Intern. J. Environ. Anal. Chem., 38,*** 127 (1990)
7. Galster,H. ***pH Measurement,*** p. 56, VCH, Nova Iorque (1990)
8. Ministerio de Sanidad y Consumo, ***Analisis de Alimentos,*** Servicio de Publicaciones, Madrid, (1985)
9. IUPAC, Analytical Chemistry Division of Analytical Nomemclature of Ion-Selective Electrodes, ***Pure Appl. Chem., 53,*** 1913 (1981)

CAPÍTULO 6

AMPLIFICADOR DE RESPOSTA PARA TRANSDUTORES POTENCIOMÉTRICOS

CAPÍTULO 6

AMPLIFICADOR DE RESPOSTA PARA TRANSDUTORES POTENCIOMÉTRICOS

6.1. Introdução

A execução de determinações analíticas por potenciometria, apresenta várias vantagens, nomeadamente em termos de simplicidade, baixo custo, exigirem pouco trabalho na preparação das amostras, requererem equipamento de reduzido custo e apresentarem uma ampla zona de resposta com idêntica sensibilidade, em todo o intervalo.

Se estas características tornam as metodologias potenciométricas, nomeadamente a potenciometria directa, atractivas, fornecem, no entanto, resultados, cuja precisão é superada por outras técnicas analíticas. Se em muitas situações este facto não se torna problemático, noutras, pode constituir um factor limitante da sua utilização.

Várias são as fontes de erros que contribuem para a redução da precisão das

metodologias potenciométricas. Estas, podem decorrer simplesmente da menor experiência do operador, ou mesmo, ser devido, ao desconhecimento das características de funcionamento de determinado eléctrodo.

Os erros em potenciometria podem ter diversas origens. No entanto, as fontes de erro mais comuns, são associadas aos instrumento de medida, aos eléctrodo indicadores, e, de referência, e aos cometidos na calibração prévia dos eléctrodos [1].

Nas técnicas potenciométricas, nomeadamente na potenciometria directa, a determinação analítica é baseada na suposição que a equação de Nernst é aplicável, relacionando-se através dela, a concentração de espécies em solução com a diferença de potencial obtida. A interpretação da medida do potencial da célula (E_{cell}) é, no entanto, mais complexa, e, potenciais associados a junções e eléctrodos de referência, devem ser considerados (Capítulo 1).

Assumindo-se os potenciais de junção e dos eléctrodos de referência como constantes (k), e recorrendo à equação de Nernst, obtém-se:

$$E_{cell} = k \pm \frac{RT}{zF} ln a_{x^{\pm z}} \qquad (6.1.1.)$$

sendo *R* a constante dos gases perfeitos (8,314 J.K.mol^{-1}, *T* a temperatura, *F* a constante de Faraday (9,64846 x 10^4 C mol^{-1}, $a_{x^{\pm z}}$ a actividade do ião $x^{\pm z}$ e z a valência do ião.

Rearranjando a equação em ordem à actividade da espécie, obtem-se:

$$a_x = 10^{\frac{1}{0,1984}(-E_{cell}+k)} \qquad (6.1.2.)$$

A partir da equação (6.1.2.), pode-se prever os desvios do valor da actividade em função do erro, na avaliação do potencial (Fig 6.1.1.). Assim, desvios da ordem de ±1 mV originam erros de cerca de 4% na avaliação do valor da actividade, no caso de um eléctrodo sensível a um ião de carga unitária. Este valor, sobe pràticamente, para o dobro, no caso de eléctrodos sensíveis a espécies de carga dois, propagando-se desta forma para espécies de carga superior. Uma vez que a equação (6.1.2.) não é linear, os

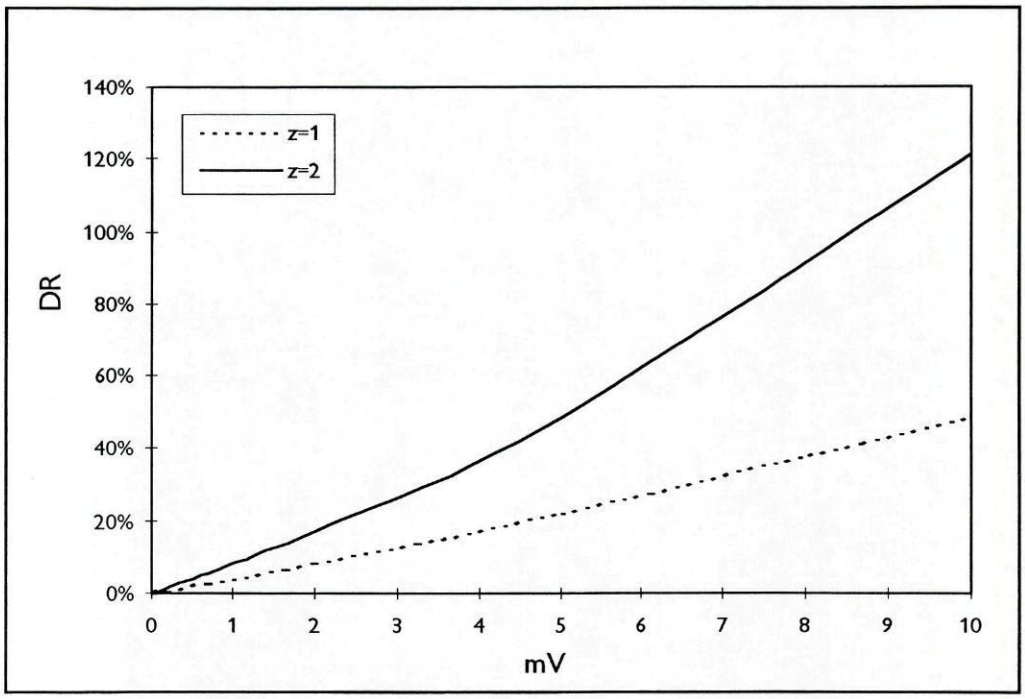


Figura 6.1.1. - Desvio relativo (DR) do valor da actividade em função do erro do potencial avaliado, para espécies de carga ±1 e ±2 (T=298 K).

erros obtidos aumentam rapidamente para maiores desvios cometidos na avaliação do potencial.

Impondo-se como critério de precisão 1%, para que uma metodologia analítica seja considerada como fornecendo bons resultados analíticos, torna-se necessário que o erro do potencial não exceda ±0,3 mV.

Os instrumentos de medida, tal como se referiu anteriormente, podem ser uma fonte de erro nas metodologias potenciométricas. Nestes, alguns dos elementos constituintes têm um papel crítico na medida, como é o caso do amplificador de entrada, que, nestes instrumentos, deve possuir uma impedância de entrada suficientemente elevada, de forma a que a corrente circulante, seja o mais pequena possível. Como já foi referido, (Capítulo 1) a vulgarização da utilização de transístores de efeito de campo, tem vindo a permitir serem utilizados em medidas com a maioria dos eléctrodos selectivos de iões, nomeadamente com eléctrodos que comportam membranas de elevada resistência eléctrica. Outros elementos podem, por sua vez, ser fontes de erro, como sejam os circuitos amplificadores e conversores entre outros.

Outras fontes de erro relacionam-se com o eléctrodo indicador, podendo ser diversas, sendo de referir os devidos à presença de espécies interferentes, à interferência do solvente, às cargas estáticas (estado da malha de blindagem e ligações da mesma), ao estado de manutenção da membranas (estado de hidratação, esgotamento de sensor, substâncias adsorvidas, etc) e ao condicionamento da membrana. Outros factores podem também interferir no potencial, devido ao eléctrodo indicador como seja: a homogeneidade da solução em que estão mergulhados, a presença de complexantes e oxidantes das espécies a que o eléctrodo é sensível, e a possível variação da força iónica ao longo do processo de medida.

Os erros podem também ter origem no eléctrodo de referência externo, utilizado. Se bem que a maioria dos modelos comerciais apresentem montagens robustas e com boas características de funcionamento, problemas associados à falta de manutenção, nomeadamente na junção líquida e do compartimento externo, podem ser fonte de erros. Além destes, outros factores podem ser referidos: diferenças de composição das soluções internas e externas, escoamento da solução do compartimento externo do

eléctrodo de referência e reacção com a solução em estudo, colmatagem da junção interna (entre os dois compartimentos do eléctrodo de referência) e variações do potencial de corrente, devidas a alterações do fluxo da solução.

Uma estratégia possível, destinada a minorar a influência do erro do potencial no desvio do valor da actividade da espécie em determinação, pode ser o aumento da sensibilidade dos detectores potenciométricos. Nesse sentido, desenvolveu-se um circuito destinado a ser associado a eléctrodos selectivos com mais do que uma membrana sensora. Visava-se, dessa forma, tornar possível reduzir a influência dos erros mais correntes, mantendo-se ao mesmo tempo, as características de funcionamento [2].

Várias têm sido as propostas no sentido de ampliar a resposta dos sensores potenciométricos. Entre elas, a associação de células em paralelo e execução da soma dos potenciais, ou associar células em série e avaliação do potencial do conjunto, têm sido propostas referidas na literatura [3-8]. Apesar de ambas serem exequíveis, a associação de células em série apresenta, no entanto, o inconveniente de obrigar à instalação de montagens pouco operacionais. Daí, que a opção pela associação de células em paralelo, seja a que se apresenta mais atractiva e, por isso, tenha sido a considerada.

No estudo que se apresenta, recorreu-se à utilização de dispositivos somadores de potenciais, fornecidos por diferentes membranas sensoras, de forma que, a dependência da resposta do valor da actividade do ião, seja amplificada o número de vezes, igual ao número de membranas utilizadas. Desta forma, e ao contrário do que sucederia no caso da simples amplificação do sinal analítico, previa-se que não ocorresse amplificação do ruído. Pretendeu-se também que as unidades mantivessem características operacionais, semelhantes aos eléctrodos selectivos de iões convencionais.

6.2. Parte Experimental

6.2.1. Materiais utilizados

As etapas seguidoras foram realizadas utilizando amplificadores operacionais (AO) RCA ref CA3240B e nas etapa somadoras OP081.

As resistências utilizadas eram de 1% de tolerância, tendo-se o cuidado de escolher, de um mesmo lote, as destinadas às etapas seguidoras, dada a dependência do potencial obtido na saída, dos valores destas resistências. Se bem que, inicialmente, se teham utilizado resistências variáveis para compensação da tensão de assimetria (offset), dado ter-se verificado uma grande constância destes valores entre 0 e 1 mV, fixou-se o valor em ambos os amplificadores operacionais, através de um divisor de tensão, feito com resistências fixas, garantindo-se uma tensão de assimetria menor que +0,3 mV.

Os condensadores utilizados, tanto electrolíticos, como os não-polarizados, tinham uma tolerância de 5%.

Nas etapas seguidoras, foram colocadas nas entradas, resistências de 1 MΩ, evitando-se desta forma correntes superiores a 1 μA. Na etapa somadora, a relação entrada/saída foi estabelecida, usando resistências fixas (100kΩ) para cada uma das entradas, e uma montagem em paralelo de duas resitências variáveis (200 kΩ e 470 kΩ).

As ligações externas foram estabelecidas, usando fichas BNC, e os condutores utilizados eram blindados com malha coaxial.

A instalação final foi feita fixando os componentes em placa baquelite multipista, previamente perfurada, tendo-se retirado todas as pistas não utilizadas na ligação dos circuitos. Durante a fase de avaliação dos amplificadores operacionais, utilizou-se placa de ensaio (breadboard).

A fonte de alimentação utilizava um transformador simétrico, com primário de 220V e saída 17-0-17V, 1 A. A ponte rectificadora utilizada, permitia correntes até 2,5 A.

Os condensadores electrolíticos usados no filtro de corrente eram de 500μF, 50V.

O regulador de tensão foi construído, tendo por base dois circuitos integrados, LM7812 e LM7912.

Para instalar as montagens usaram-se caixas metálicas, tendo-se isolado a fonte de alimentação dos circuitos somadores.

6.2.2. *Equipamento de medida* e teste

No teste dos circuitos, utilizou-se um osciloscópio da marca Leader LBO-505, e na avaliação da estabilidade, ao longo do tempo, usou-se um registador analógico marca Metrohm modelo E-586 Labograph. Em alternativa utilizou-se um circuito de conversão analógico/digital da marca Advanteck modelo PCL 714, associado a um computador da marca Topis modelo Super-16. Este sistema permitiu, além do armazenamento dos dados referentes aos valores de potencial e à entrada e à saída do circuitos em teste, ser usado como fonte de tensão, uma vez que, possui conversor digital/analógico com resolução de 14 bits para valores entre -1 a +1 V e -5 a +5V.

O circuito gerador de sinais usados na avaliação das características de funcionamento, era de construção laboratorial, permitindo fornecer tensões contínuas entre -200 e +200 mV, com resolução de 0,01 mV para uma corrente máxima de 5 mA.

6.3. Resultados e sua discussão

6.3.1. Desenvolvimento da montagem

A montagem estabelecida (Fig 6.3.1.1.), era constituída por dois amplificadores operacionais CA3240 (cada um deles a servir de etapa seguidora a cada um dos canais directamente associados às membranas), e um circuito somador elaborado, usando um amplificador operacional OP081.

A entrada dos amplificadores operacionais era feita através de transístor de efeito de campo, necessitando de uma corrente mínima de polarização da ordem de 10^{-15} A, sendo a sua impedância superior a 10^{14} Ω. Estas características permitem evitar a utilização de decimilivoltímetros de alta impedância de entrada, permitindo, também, que o sinal obtido na saída possa ser usado, directamente, na entrada de vários instrumentos de medida, nomeadamente registadores e circuitos de conversão analógica/ digital.

A opção pela utilização do OP081 na etapa somadora, foi devida ao facto deste amplificador operacional ter uma grande estabilidade de funcionamento e, além disso, ser bastante imune a ruído externo.

Como se pode observar (Fig 6.3.1.1.), as etapas seguidoras foram feitas usando a entrada não-inversora, e, na etapa somadora, foi usada a entrada inversora. Isto origina que, a polaridade na saída esteja invertida em relação às entradas. A montagem pode incluir outra etapa seguidora, de forma a repor a polaridade do potencial. No entanto uma vez que a inclusão de mais componentes, além de aumentar o tamanho da montagem, eleva o nível do ruído, devido aos diversos componentes (principalmente devido aos componentes passivos), não foi usada nos circuitos construídos e utilizados. A sua inclusão deve, no entanto, ser feita, no caso de se destinar a experimentadores menos habituados, a operar com técnicas potenciométricas.

A montagem final do circuito ocupa cerca de 3 x 3 cm e foi instado numa caixa

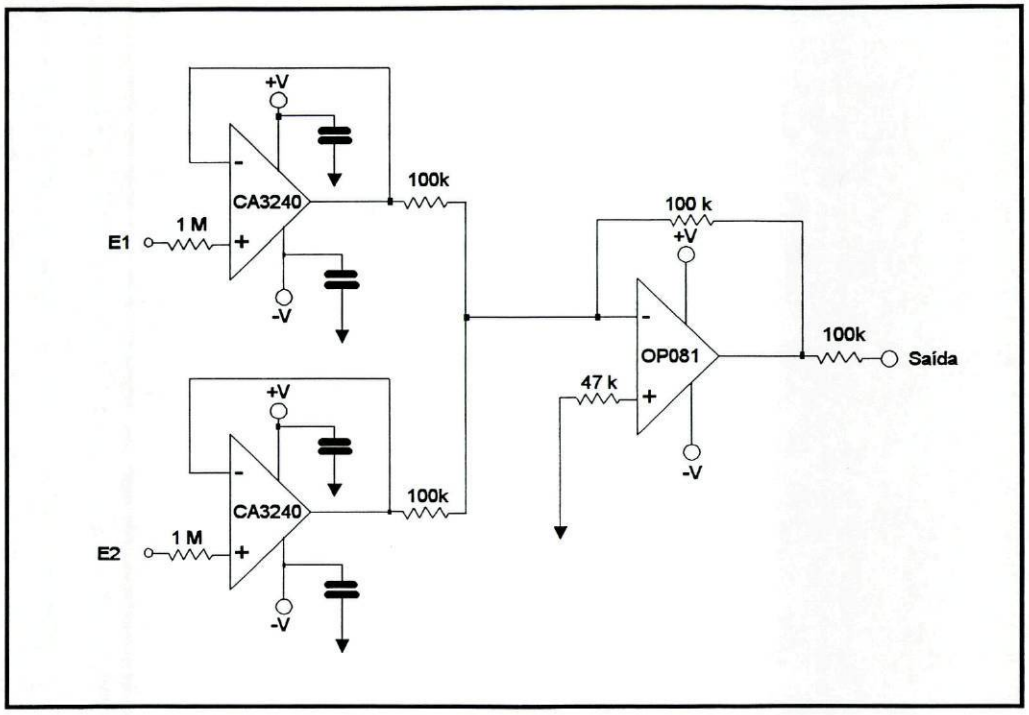


Figura 6.3.1.1. - Esquema do circuito desenvolvido

metálica. A terra do circuito foi estabelecida em ponto comum ao eléctrodo de referência, como à massa do transformador e às malhas de blindagem dos fios usados na ligação dos eléctrodos indicadores. Este ponto, foi por sua vez, tornado comum à terra da alimentação e à terra da tomada de energia.

A fonte de alimentação que foi associada a estes circuitos, foi construída de forma a permitir alimentar pelo menos, 6 circuitos somadores. Uma vez que o consumo máximo de cada montagem é de cerca 40 mA, a fonte de alimentação foi desenhada de forma a garantir correntes de 1 A para tensões de ±12V (Fig 6.3.1.2.). Utilizaram-se reguladores de tensão (positivo e negativo) e filtro de transientes, garantindo-se, desta forma, uma estabilidade do potencial fornecido até correntes de 1 A, o que permite usar a mesma fonte para alimentar vários circuitos somadores.

6.3.2. Avaliação do circuito

O circuito construído foi testado em termos do ruído produzido por cada uma das etapas que o constituem. O teste foi realizado efectuando o registo das saídas das diferentes etapas para potencial de entrada de 0 e 100 mV (Fig 6.3.2.1.). A resistência utilizada na entrada era de 10 MΩ, o que para valores de entrada de 100 mV, corresponde a correntes da ordem 1 pA, ou seja da ordem de grandeza das fornecidas por eléctrodos selectivos de elevada resistência.

O sinal obtido à saída do circuito apresenta grande estabilidade (Fig 6.3.2.2.), e os valores de ruído não ultrapassam 0,01% do valor do sinal ou seja para valores de entrada da ordem de 100 mV, o nível de ruído (amplitude do ruído) não ultrapassa 0,01 mV. Para entradas de potencial de 0 mV (em relação à terra), o valor do desvio padrão do sinal obtido na saída, é de ±0,08 mV.

A estabilidade de funcionamento foi testada utilizando dois valores de potencial, aplicados na entrada (0 e 100 mV), e executando o registo ao longo do tempo. O valor

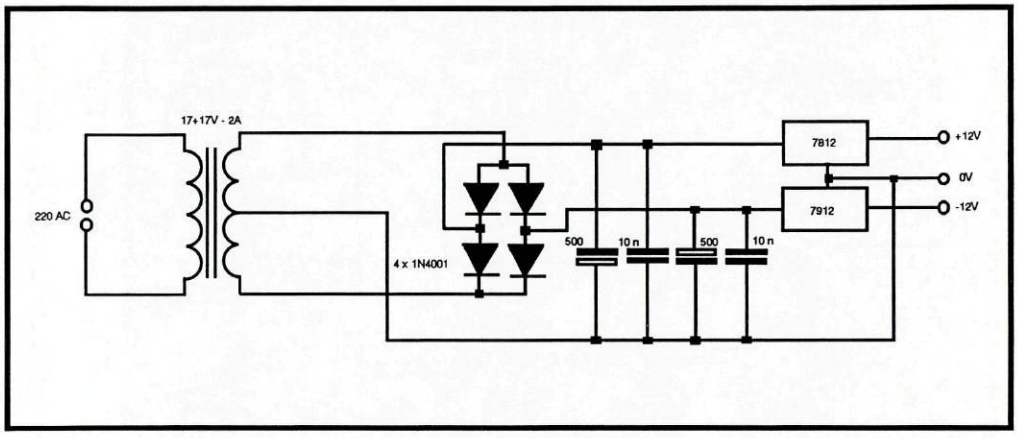


Figura 6.3.1.2. - Esquema da fonte de alimentação do circuito somador

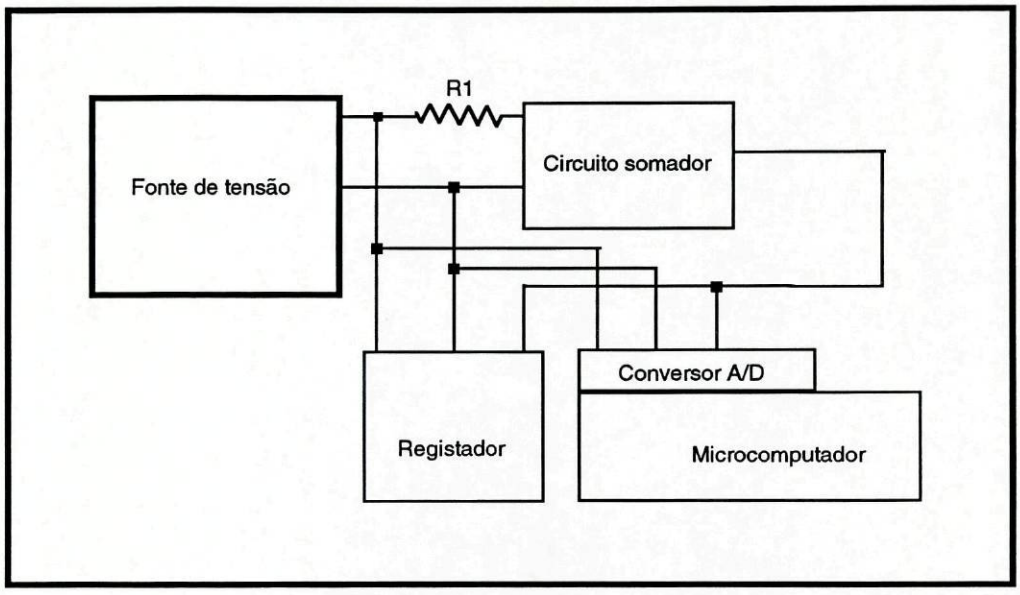


Figura 6.3.2.1. - Esquema da montagem destinada ao estudo da estabilidade do circuito somador (R1 = 10 MΩ)

do potencial obtido na saída estabiliza ao fim de aproximadamente 10 segundos após se estabelecer a alimentação do circuito. Após essa fase a variação de potencial na saída, não ultrapassa 0,02 mV durante 18 horas (Fig 6.3.2.3.). Acrescenta-se, que o sistema, após se ter iniciado a sua utilização, se manteve em funcionamento durante vários meses.

A estabilidade térmica dos circuitos integrados não foi avaliada. No entanto, ao longo do tempo em que foram realizados testes da estabilidade de funcionamento, não apresentaram comportamento anómalo, ao longo de várias horas de funcionamento. Os valores indicados pelos fabricantes [9] indicam uma estabilidade térmica de 0,01 μV/°C para os circuitos CA3240 e OP081.

A linearidade de resposta foi também avaliada. Para isso, executaram-se varrimentos de potencial entre -1 e +1 V e registando os correspondentes valores obtidos na saída do circuito. Este estudo foi realizado tanto para as etapas seguidoras como para a montagem total. Em simultâneo com o registo, foi feita a digitalização do sinal obtido e dos valores de potencial, aplicados na entrada, no sentido de avaliação de todas as zonas de resposta do circuito, tendo-se obtido pela análise de regressão linear valores de declive de 2,0004, uma intercepção na origem de 0,0003 mV e um coeficente de correlação de 0,999996. Os valores obtidos indicaram uma sobreposição dos sinais, tanto à entrada como à saída das etapas seguidoras, e a duplicação prevista efectuada pelo circuito somador (Fig 6.3.2.4.).

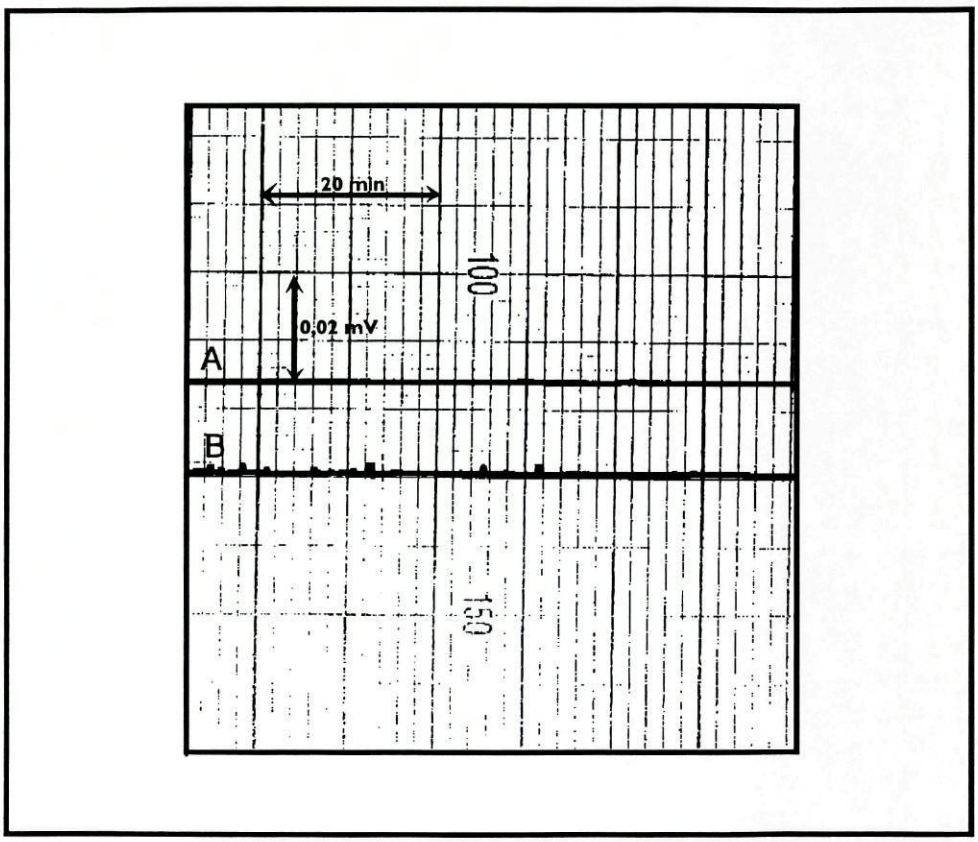


Figura 6.3.2.2. - Registo dos sinais à entrada (A) e à saída (B) do circuito somador

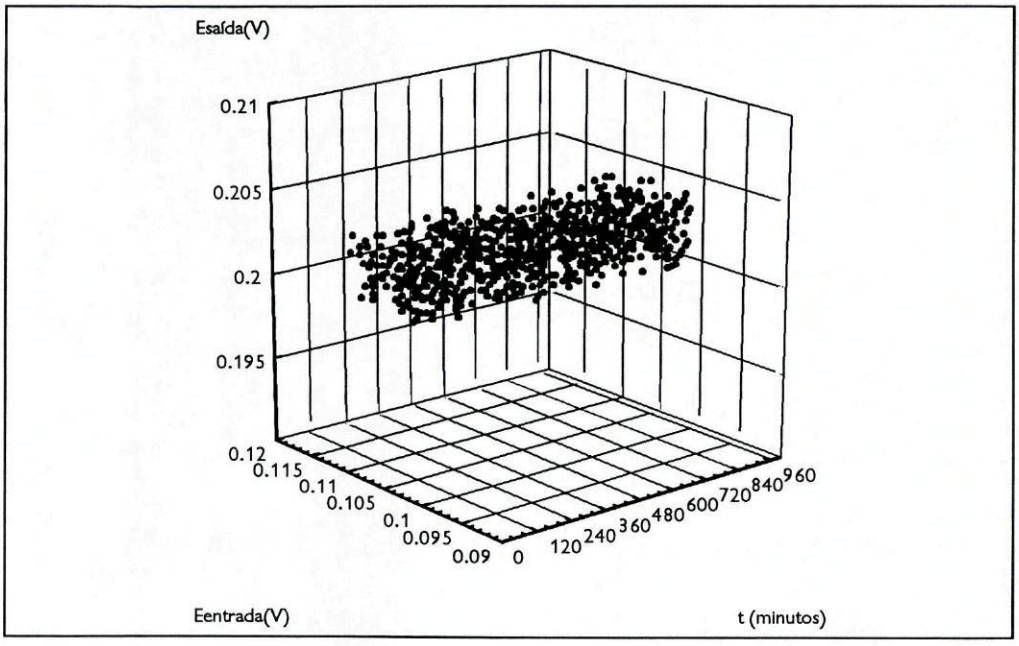


Figura Fig 6.3.2.3. - Representação do sinal obtido na saída do circuito somador em função do tempo e da tensão aplicada nas duas entradas.

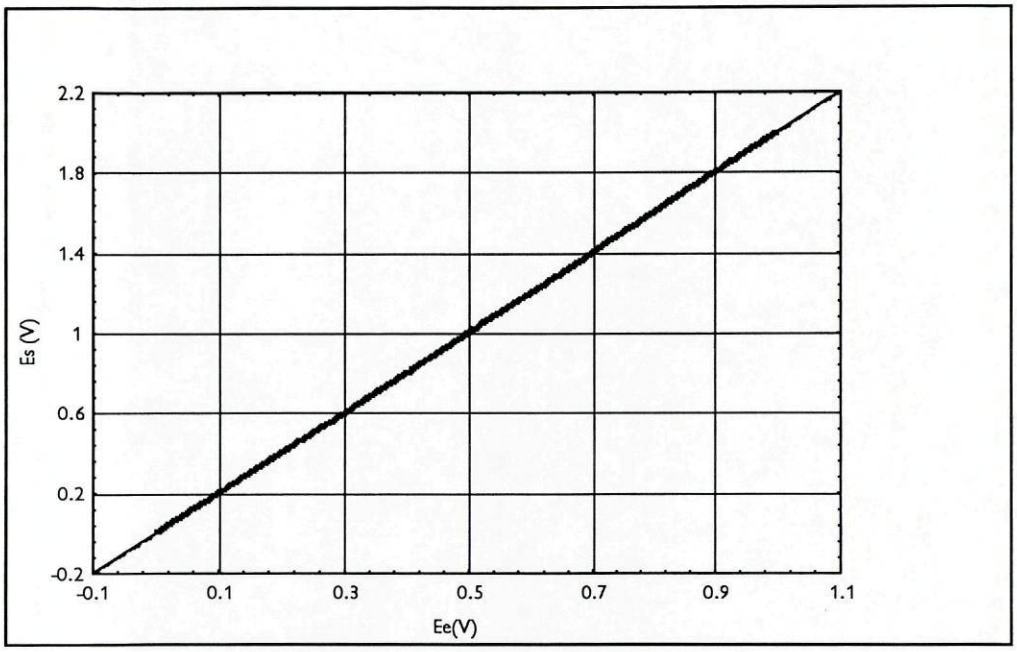


Figura 6.3.2.4. - Comparação entre os valores da tensão aplicados na entrada do circuito somador e os obtidos na saída (Es= 0,0003 + 2,0004 Ee, r=0,999996).

6.4. Conclusões

No sentido de minorar os erros associados à potenciometria, desenvolveu-se um circuito destinado a permitir a associação de células em paralelo.

Nos circuitos somadores utilizaram-se etapas seguidoras de alta impedância, o que torna possível evitar a utilização de decimilivoltímetros, podendo o sinal resultante, ser aplicado na entrada de qualquer sistema de medida, incluindo registadores, conversores analógico/digitais, sem ser excluída a utilização dos usuais intrumentos de medida.

Apesar dos circuitos desenvolvidos, se destinarem a serem adaptados em eléctrodos utilizando duas membranas sensoras, a montagem pode, no entanto, ser adaptada a um número maior de membranas.

O consumo da montagem é reduzido, pelo que a utilização de uma única fonte de alimentação, que deve ser suficientemente filtrada e estável, torna-se suficiente para alimentar séries de circuitos somadores, o que representa uma simplificação em termos de instalação.

Alternativas ao circuito analógico desenvolvido são contudo possíveis, como por exemplo: a utilização de múltiplos amplificadores operacionais (cada um associado a uma membrana sensora) e a utilização de um circuito conversor analógico-digital, que converta os valores do potencial, obtidos em cada saída, em valores digitais, sendo, então, a soma efectuada numericamente no sistema de aquisição de dados. Apesar desta ser uma possibilidade, levanta no entanto problemas de compatibilização com o equipamento analítico, normalmente usados na maioria dos laboratórios. Será contudo uma alternativa, nos casos em que é possível dispor de sistemas digitais de controlo e aquisição de dados, associados a conversores analógico-digital, com múltiplas entradas analógicas. Uma vez que esta não é a situação mais corrente, na maioria dos laboratórios, ao contrário da presença de decimilivoltímetros, pode constituir uma alternativa simples e de rápida instalação, não requerer alterações significativas das montagens analíticas, vulgarmente utilizadas.

O circuito somador uma vez que pode ser construído com reduzidas dimensões, pode ser instalado dentro do próprio corpo do eléctrodo, o que aumenta a operacionalidade dos detectores potenciométricos de sensibilidade aumentada, a que se destinam.

6.5. Bibliografia

1. Durst, R.A., ***Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry***, Vol. 1, Plenum Publishing Corporation, Nova Iorque (1978)

2. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Reis, M.L.S., ***Il Farmaco, 48***, 1605 (1993)

3. Stepak, R., ***Fresenius Z. Anal. Chem., 315***, 629 (1983)

4. Parckzewski, A. e Stepak, R., ***Fresenius Z. Anal. Chem., 316***, 29 (1983)

5. Suzuki, K., Tohda, K. e Shirai, K., ***Anal. Lett., 20***, 1773 (1987)

6. Parckzewski, A., ***Talanta, 34***, 6, 586 (1987)

7. Parckzewski, A., ***Talanta, 35***, 6, 473 (1988)

8. Karocki, A. e Parczewski, K., ***Chem. Anal.*** (Warsaw), ***34***, 383 (1989)

9. Elektor, ***Manual de Circuitos Integrados***, Ferreira & Bento, Lisboa (1987)

CAPÍTULO 7

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE CATIÃO CÁLCIO

CAPÍTULO 7

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE CATIÃO CÁLCIO

7.1. Introdução

Os primeiros eléctrodos selectivos de catião cálcio foram apresentados por Tendeloo [1] e Kolthoff [2]. No entanto, o primeiro eléctrodo selectivo de catião cálcio, com razoáveis características de funcionamento, surge mais tarde, em 1967 [3]. O sistema sensor, usado na forma líquida, era constituido por dodecilfosfato de cálcio dissolvido em di-n-octilfenilfosfonato, solução que era suportada por uma membrana de celulose. O seu aparecimento teve grande impacto em várias áreas e, principalmente, na química clínica, uma vez que veio simplificar a monitorização da fracção do cálcio plasmático não ligado (genericamente designado de "cálcio livre"), ou seja, o fisiologicamente activo. Até essa altura, as técnicas existentes para a realização desse doseamento, eram fastidiosas e forneciam resultados de pouca qualidade. O aparecimento deste eléctrodo selectivo, veio permitir ultrapassar essas dificuldades, o que motivou a sua ampla utilização e divulgação.

Entretanto, outras propostas vão surgindo no sentido de desenvolver outros sistemas sensores, como por exemplo, os baseados na utilização de tenoiltrifluoracetona em tributilfosfato como agente plastizante. Como suporte, era utilizado cloreto de polivinilo (PVC) o qual era impregnado com a mistura sensora [4]. Nestes, o sistema sensor era suportado por uma matriz rígida, inicialmente adsorvido em celulose e depois noutros suportes, estabelecendo com a solução com que contactava, um sistema idêntico às células de concentração [5, 6].

A imobilização dos sistemas sensores em PVC [7] inicia uma nova fase na construção dos eléctrodos selectivos de iões. As membrana sensora passaram a ser obtida por mistura do sistema sensor (sensor e solvente mediador) com uma solução do polímero, obtida por dissolução de PVC em tetrahidrofurano. Após evaporação do solvente, a matriz do polímer imobiliza a solução do sensor no solvente mediador [8-12], obtendo-se a membrana sensora. A partir de então, e após ter sido reconhecido que as características de funcionamento deste tipo de membranas, eram semelhantes ao das membranas líquidas, em que o sistema sensor impregnava um suporte sólido, passou a ser uma técnica amplamente utilizada, uma vez que permitia uma maior economia de sistema sensor, apresentava maior estabilidade de potenciais e maior durabilidade. Além disso, eram de mais simples construção, relativamente aos de membranas líquidas.

Se por um lado o processo de imobilização do sistema sensor, proposto por Thomas et col., representava uma melhoria substâncial no processo de construção de eléctrodos selectivos de iões, muitos outros problemas continuavam, no entanto, ainda por solucionar, e continuaram a ser alvo de estudo.

Actualmente, o processo de construção eléctrodos selectivos de iões mais utilizado, nomeadamente nos comerciais, envolve a utilização de um eléctrodo de referência interno mergulhado numa solução de referência que, por sua vez, estabelece contacto com a membrana sensora. Este processo de construção revelava-se, contudo, limitante, na construção de eléctrodos com geometrias variadas. No sentido de obviar o processo de construção, surgiram então várias propostas, sendo de destacar a utilização de contactos metálicos, como suportes das membranas, nomeadamente os discos [13] e

os fios [14] metálicos. Nesta sequência surgem os processos de construção, designados, genericamente de, "sem solução de referência interna".

Outro aspecto relevante no desenvolvimento de eléctrodos selectivos de iões, foi o aparecimento de novos suportes, que demonstram constituir contactos estáveis e de simples instalação, entre os quais, os obtidos a partir de grafite imobilizada em resinas epoxídicas [15], surgem novas possibilidades, uma vez que vieram permitir a moldagem do suporte da membrana com diversas geometrias, como, por exemplo, os destinados a serem incorporados em sistemas de fluxo [16].

À medida que novos sistemas sensores de catião cálcio foram sendo propostos [17], foi sendo tentada a teorização do seu comportamento, tendo sido verificado, existirem grandes disparidades entre os resultados experimentais, relativamente ao comportamento teórico, principalmente em termos de selectividade. O facto foi atribuido à dependência dos coeficientes de selectividade potenciométricos, do solvente mediador e do próprio sensor [18].

O comportamento dos condutores (permutadores) carregados, se apresentava de difical teorização face aos resultados experimentais por eles fornecidos; outro grupo, os condutores neutros, começam a ser avaliados, tendo demonstrado comportamento mais ajustado à previsão teórica [18, 19]. Estes permutadores, que apresentavam a característica de serem electricamente neutros (sem carga), quando não complexam o ião com que coordenam, motivaram grande interesse, uma vez que, na sua concepção, se estabeleciam paralelismos do seu funcionamento com os transportadores biológicos e com a actuação de alguns antibióticos. Daí, a utilização do conceito de ionóforo, como sendo um agente complexante lipofílico, com a capacidade de ligar de forma reversível, determinado ou determinados iões, e de os transportar através de membranas.

Este tipo de sensores, teve grande impacto no desenvolvimento de novos eléctrodos e, mesmo, no melhoramento de alguns já existentes. Se até ao seu aparecimento, os sensores baseados em condutores iónicos, eram praticamente os únicos utilizados na construção de membranas sensoras com suporte em polímeros sintéticos, tornou-se então, possível, a opção por diferentes sistemas sensores.

Grande número de trabalhos, realizados principalmente durante os anos 80, revelaram que, nem sempre a opção pela utilização de condutores neutros ou íonicos, deveria ser considerada ao acaso, mas, que tal, deveria decorrer em função da matriz em que se previa efectuar as determinações. Isto significa que, a selecção de um sistema sensor, bem como as proporções relativas de sensor/solvente mediador a serem utilizadas, deverão ser feitas em função das características das amostras em que pretende efectuar as determinações [19].

Estudos anteriormente realizados, no sentido de avaliar comparativamente diversos tipos de sensores (iónicos e neutros) de catião cálcio [20], demonstraram que, as características de funcionamento apresentadas pelos eléctrodos selectivos de catião cálcio, baseados em condutores neutros e em condutores iónicos, não apresentavam diferenças significativas [21, 22].

Como já foi referido anteriormente (Capítulo 6), o aumento da sensibilidade de um eléctrodo selectivo, pode ser conseguida recorrendo a montagens, que permitam utilizar os potenciais fornecidos por várias membranas sensoras. No caso de iões de carga superior a um, esta possibilidade apresenta-se ainda de maior interesse, dada a influência da carga no declive da resposta. Previa-se dessa forma aumentar a capacidade analítica dos electrodos selectivos, uma vez que esta estratégia premite reduzir os erros cometidos, na realização de determinações potenciométricas.

No estudo realizado usou-se um sistema sensor para cálcio, baseado num condutor neutro (N,N'-di[(11-etoxicarbonil)undecil]-N,N',4,5-tetrametil-3,6-dioxaoctano-diamida), o que, de acordo com resultados anteriormente apresentados [20], apresenta características semelhantes aos permutadore iónicos. Com base neste sistema sensor, foram construídos transdutores de supersensíveis e eléctrodos selectivos de ião, de catião cálcio.

O processo de construção utilizado seguiu de perto o utilizado para os eléctrodos selectivos de iões, sem solução de referência interna, anteriormente proposto por Lima e Machado [15] com ligeiras modificações [20], necessárias à instalação de várias membranas.

Assim, neste capítulo, apresenta-se a construção de transdutores supersensíveis (TSSI) de cálcio, bem como a avaliação das suas características de funcionamento. O estudo foi realizado em paralelo, sobre eléctrodos selectivos de ião (ESI), com uma única membrana, de forma a permitir uma comparação das características de funcionamento dos dois tipos de unidades.

7.2. Parte Experimental

7.2.1. Equipamento e eléctrodos

Na realização das medidas de potencial, bem como na adição de soluções, foram utilizados equipamentos referidos, anteriormente, no capítulo 2.

Uma vez que foram construidas várias unidades, tanto eléctrodos selectivos como transdutores supersensíveis, a avaliação das características de funcionamento, como sejam as características de resposta ao ião principal e a interferentes, bem como na avaliação da interferência do protão, foi feita em paralelo sobre os dois tipos de unidades, tendo-se para isso utilizado uma montagem automática, que permitia realizar o estudo em simultâneo (Capítulo 2). Esta montagem era constituida por equipamento também usado em operações manuais como sejam, a leitura de valores de diferença de potencial e a adição de soluções. O comutador de canais utilizado foi anteriormente referido (Capítulo 3). Como unidade de controlo e aquisição de dados usou-se um microcomputador da marca Unisys modelo PW300. O esquema de transferência de informação entre os diversos elementos da montagem foi, já anteriormente, referida (Capítulo 2).

Os circuitos somadores utilizados foram previamente descritos (Capítulo 6) e instalados de forma a constituirem dispositivos independes dos elétrodos a que se destinavam. A cada transdutor supersensível, foi associado um circuito somador. Na alimentação dos diversos circuitos, utilizou-se uma única fonte de alimentação.

7.2.2. Reagentes e soluções

Na preparação das membranas, usou-se como sensor N,N'-di[(11-etoxicarbonil)-undecil]-N,N',4,5-tetrametil-3,6-dioxaoctano-diamida, como mediador 2-nirofenil-octiléter e PVC.

Na preparação das soluções de ajuste de força iónica utilizou-se tris(hidroximetil)aminometano.

As soluções padrão de cálcio foram preparadas por dissolução de $CaCl_2$, prèviamente condionado, e, seguidamente, padronizado por volumetria de complexação, usando-se uma solução de EDTA padrão (Titrisol. Merck).

Na preparação do contacto sólido da membrana, usou-se uma mistura de resina epoxídica (Araldite) e grafite (Capítulo 2) .

Os restantes reagentes e soluções, foram preparados de acordo com o referido no capítulo 2.

7.3. Resultados e sua discussão

7.3.1. Construção dos transdutores supersensíveis

A construção dos transdutores supersensíveis de ião, seguiu de perto o proposto por Lima e Machado para eléctrodos selectivos de ião [15], com algumas modificações [20], e adaptando-se o processo, de forma a permitir instalar duas membranas sensoras num mesmo corpo de eléctrodo.

Na construção do corpo do eléctrodo usou-se perspex, sendo este, constituido por um tubo com 8 mm de diâmetro interno e 10 de externo (Fig 7.3.1.1. -A), tendo-se numa das extremidades, fixado um cilindro do mesmo material com cerca de 1 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro interno destinado a servir de "batente", quando o eléctrodo era colocado no suporte, sobre o vaso, onde se efectuaram as determinações (Fig 7.3.1.1.-B).

Na outra extremidade, (Fig 7.3.1.1.-B) foi aplicado um septo transversal também do mesmo material, destinado a dividir a extremidade do eléctrodo em duas metades, em forma de semicírculo. Cada uma destas metades foi preenchida com uma pasta, constituida por uma mistura constituida por pó de grafite e resina epoxídica, tendo-se, nesta fase, estabelecido, os contactos eléctricos com os condutores blindados, usados na ligação ao circuito somador (Fig 7.3.1.1.-C). Nesta fase, as montagens foram colocadas em estufa a 60°C durante 24 horas. Após este periodo, o processo de polimerização estava completo, e a pasta encontrava-se sólida, sendo então escavada uma cavidade com cerca de 2 mm de profundidade, de forma a branger todo o semicírculo, destinada a receber a membrana sensora (Fig 7.3.1.1.-D).

Na preparação das membranas sensoras, utilizou-se, como sensor, N,N'-di[(11-etoxicarbonil) undecil]-N,N',4,5-tetrametil-3,6-dioxaoctano-diamida (1%), como mediador usou-se 2-nitrofeniloctiléter (66%). O polímero de suporte utilizado foi PVC (33%). A preparação era iniciada por dissolução do sensor no mediador, após o que era adicionado o PVC. Como solvente do PVC, utilizou-se tetrahidrofurano, obtendo-se uma

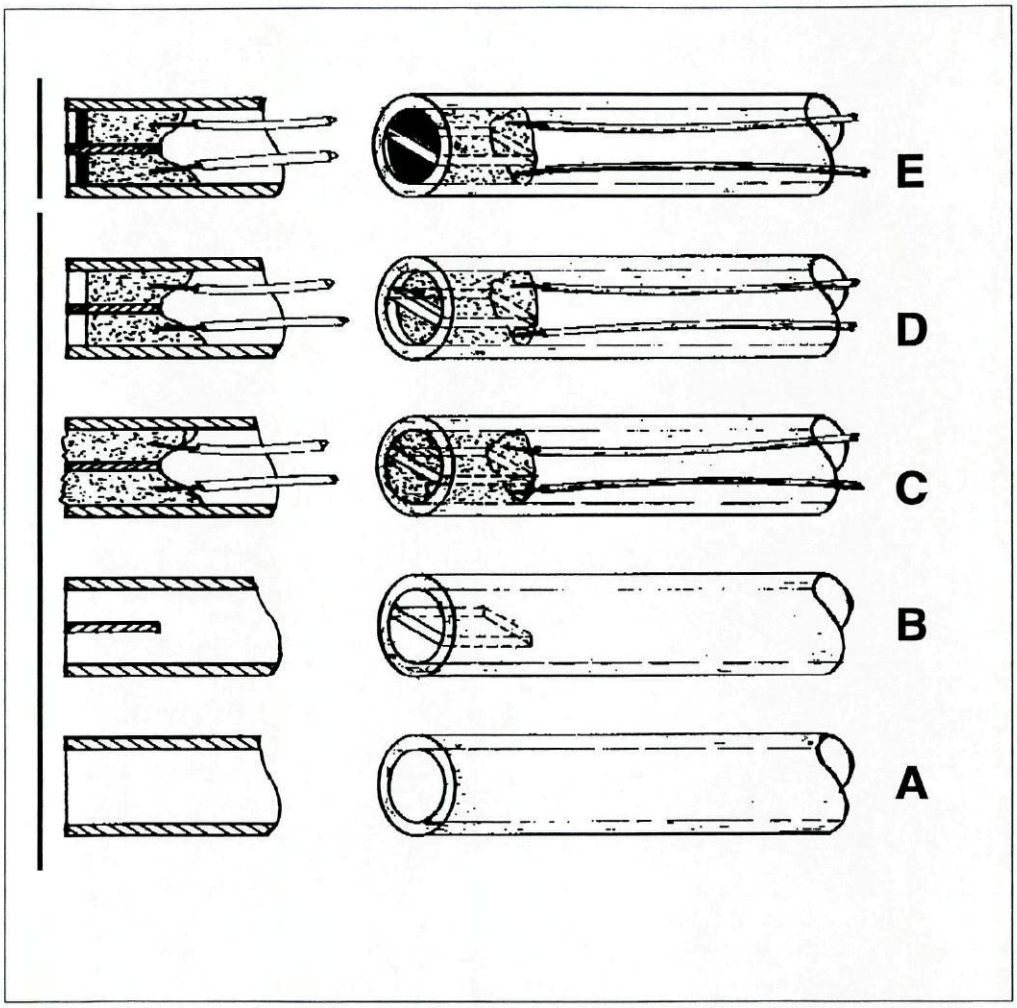


Figura 7.3.1.1. - Esquema da montagem dos eléctrodos supersensíveis

solução após algum tempo de agitação.

A montagem da membrana foi feita, gotejando da solução da membrana sobre o suporte anteriormente preparado, tendo-se o cuidado de deixar evaporar a maioria do solvente do PVC, antes de efectuar novas aplicações, o que, era avaliado, pelo aspecto opalescente que apresentava a membrana, nessa fase. Após se obter uma expessura de membrana de cerca de 1 mm terminava-se a operação, deixando, então, as montagem em repouso, até evaporação completa do tetrahidrofurano, o que, normalmente, decorria em cerca de 24 horas

Construídos os eléctrodos, as membranas eram condionadas. Para isso os eléctrodos eram mergulhados numa solução de $CaCl_2$ 0,01 *M* durante um periodo de aproximadamente 24 horas. Antes da sua utilização, as unidades eram imersas em água durante cerca 30-60 minutos, garantindo este procedimento obter velocidades de respostas mais elevadas, principalmente para baixa concentração de ião principal.

7.3.2. Avaliação comparativa das características de funcionamento das unidades construídas

A avaliação das características de funcionamento das unidades construidas foi feita efectuando ensaios sucessivos e em paralelo, com eléctrodos selectivos e transdutores supersensíveis, permitindo, desta forma, que os resultados fornecidos pelos dois tipos de detectores potenciométricos pudessem ser comparados, uma vez que foram ensaiados nas mesmas condições químicas.

O estudo das características de funcionamento das unidades construídas, foi iniciado pela avaliação da resposta ao ião principal, tendo-se, para isso, executado calibrações, usando, como ajustador de força iónica, uma solução de tris(hidroximetil)aminometano 0,1 *M*. Nos primeiros ensaios, todas as unidades apresentaram declive inferior ao teórico. No entanto, ao fim de aproximadamente 3 dias de utilização, os valores de declive da zona de resposta linear, tenderam para valores

próximos dos teóricos, tanto no caso dos eléctrodos selectivos, como dos transdutores supersensíveis. Este comportamento é, no entanto, frequente em eléctrodos de membrana plástica, e pode ser relacionada com o grau de hidratação da mesma.

O estudo da resposta ao ião cálcio, foi feito, executando calibrações sucessivas, utilizando NaCl 0,1 *M*, como ajustador de força iónica, e adicionando volumes crescentes de uma solução de $CaCl_2$ 0,1 *M*. Apresenta-se graficamente na Fig 7.3.2.1., os valores obtidos na calibração das unidades, entre 10^{-6} e cerca de $1,5 \times 10^{-1}$ *M*.

A avaliação de outras características de funcionamento nomeadamente os intervalos de resposta linear, o limite prático de detecção, a sensibilidade na zona de resposta linear, a velocidade de resposta bem como a interferência do protão, foram também avaliados (Tabela 7.3.2.1.), segundo processos referidos anteriormente (Capítulo 2).

Os resultados obtidos apresentam um bom acordo com os referidos na literatura para eléctrodos selectivos de catião cálcio, baseados em condutores neutros [19], excepto o declive da curva de resposta, que é o dobro, do dos ESI.

O estudo da interferência do protão (Fig 7.3.2.2.), revelou ser pronunciada no caso dos transdutores supersensíveis, relativamente aos eléctrodos selectivos de ião.

A determinação dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos detectores potenciométricos, a alguns catiões, foi realizada pelo método das soluções separadas, em relação aos quais existem referenciados valores, obtidos sobre unidades de sensibilidade simples [19]. Os valores fornecidos plos TTSI eram ligeiramente melhores, que os fornecidos pelos eléctrodos selectivos de ião (Tabela 7.3.2.2.).

O tempo de vida dos eléctrodos é superior a 180 dias. No entanto não foi totalmente estabelecido, uma vez que foi superior ao periodo de tempo durante o qual foram ensaiados e utilizados, nos doseamentos em amostras reais, e superior a 180 dias.

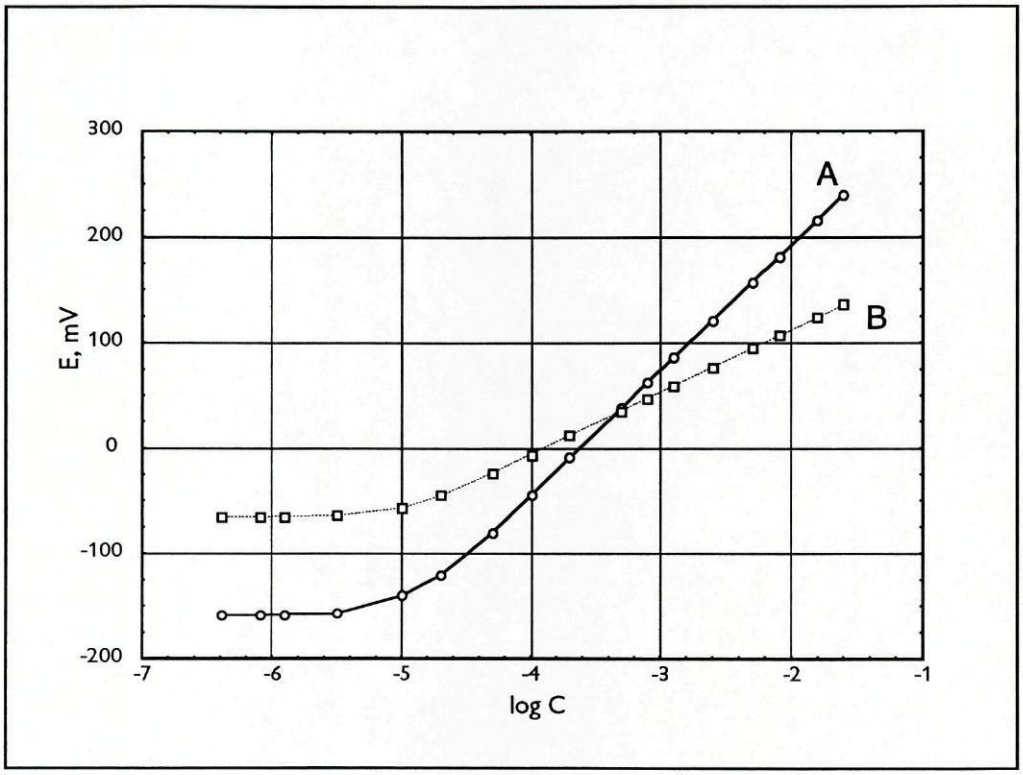


Figura 7.3.2.1 - Curvas de resposta características de TSSI (A) e ESI (B) sensíveis a catião cálcio.

Tabela 7.3.2.1 - Características gerais de funcionamento dos transdutores supersensíveis (TSSI) e dos eléctrodos selectivos (ESI), de catião cálcio

	TSSI	ESI
L.I.R.L. (*M*) a)	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
LPD (*M*) b)	2×10^{-6}	3×10^{-6}
Declive c)	61,3	30,1
Estabilidade (mV) d)	1,1	1,0
Velocidade de resposta (s) e)		
10^{-4} a 10^{-3} *M*	30	30
10^{-3} a 10^{-2}	20	20
Patamar de pH operacional f)	3 - 11	3 - 11

a) - Limite inferior de resposta linear
b) - Limite prático de detecção
c) - $\Delta E/\Delta \log C$ na zona de resposta linear
d) - Estabilidade ao longo de um dia de trabalho
e) - Tempo necessário até estabilização do valor de potencial a ±0,1 mV
f) - Concentração de catião cálcio 0,01 *M*

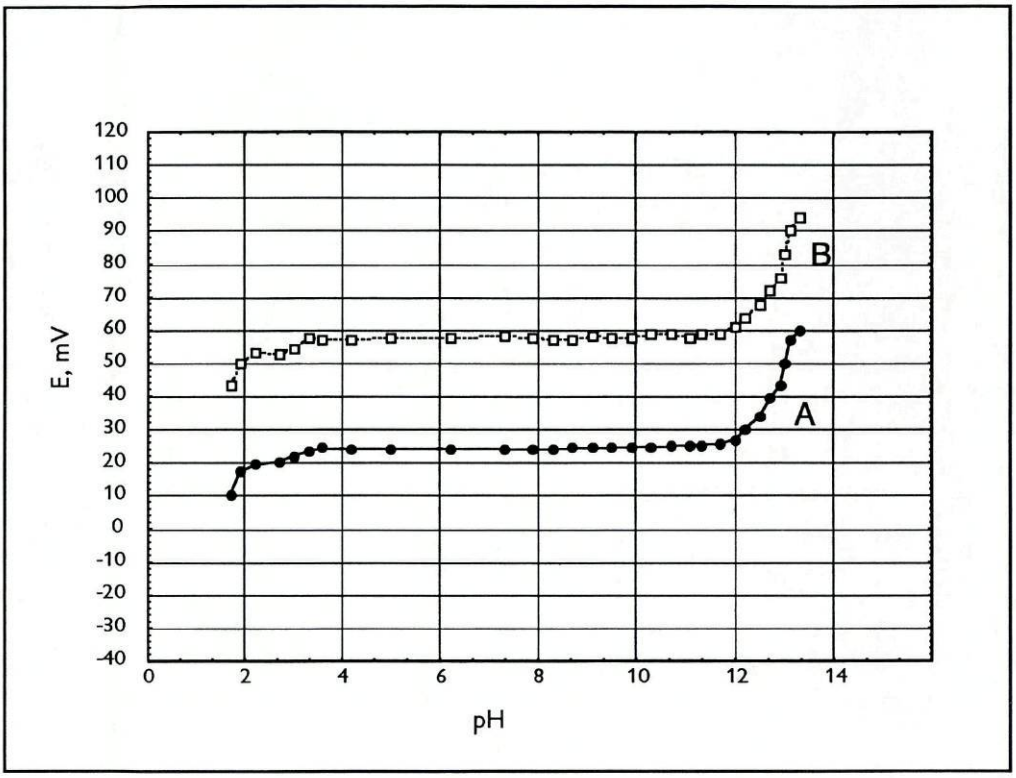


Figura 7.3.2.2. - Diagrama típico de interferência do protão nos TSSI (A) e nos ESI (B). ($[Ca^{2+}] = 10^{-2}$ *M*)

Tabela 7.3.2.2. - Coeficientes de selectividade potenciométricos obtidos para os eléctrodos supersensíveis e eléctrodos selectivos de catião cálcio[a)]

	TSSI			ESI		
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
K^+	-2,4	3,1	3,3	-1,5	-1,7	2,2
Na^+	-1,9	-2,5	-2,5	-0,95	-0,94	-1,8
Mg^{2+}	-2,5	-3,2	-3,2	-1,7	-1,7	-2,5

a) - Método das soluções separadas

7.4. Conclusões

O processo de construção, utilizado no desenvolvimento de transdutores supersensíveis de catião cálcio, demonstrou permitir obter unidades com características de robustez e operacionalidade, em tudo, idênticas, aos eléctrodos selectivos de ião cálcio. Demonstrou também, ser um processo expedito e com as vantagens, já anteriormente referidas [23].

Os resultados obtidos na avaliação das características de funcionamento dos transdutores supersensíveis de catião cálcio, construidos, demonstraram tratar-se de unidades com características de funcionamento semelhantes à dos eléctrodos selectivos, sensíveis ao mesmo ião, excepto em termos de declive da curva de resposta, que surge duplicada, relativamente aos ESI. Apresentam, por isso vantagens, uma vez que permitem uma redução dos erros, associados às técnicas potenciométricas. É de realçar que, sendo o eléctrodo selectivo de catião cálcio de grande interesse analítico, e apresentarem boas características de funcionamento, o recurso a transdutores supersensíveis, ao permitir reduzir a influência da carga, na resposta, permite melhorar a capacidade analítica, relativamente aos ESI.

Dado que o processo de construção, é, em tudo, idêntico ao utilizado nos eléctrodos selectivos convencionais, não apresenta dificuldades adicionais, excepto na elaboração do dispositivo somador de potenciais, que necessita ser incorporado, para o seu funcionamento. No entanto, como foi salientado, este circuito é de simples construção, e utiliza componentes correntes do mercado (Capítulo 6) permitindo por sua vez, reduzir as necessidades de equipamento de medida, uma vez que torna possível a ligação do TSSI a instrumentos de registo, como por exemplo, a circuitos de conversão analógico/digital. Os circuitos somadores podem, por sua vez, ser incorporados dentro do próprio corpo do eléctrodo, de forma a aumentar a sua operacionalidade.

Salienta-se por último que, apesar de no trabalho realizado se terem utilizado duas membranas sensoras em cada transdutor supersensível, é possível, contudo, aumentar este número, sendo apenas necessário utilizar circuitos somadores com maior número de entradas, e adaptar o processo de construção, de forma a instalar maior número de membranas.

7.5. Bibliografia

1. Tendeloo, H.J.C., Rudin, D.O. e Casby, J.U., ***Science, 113***, 333 (1936)
2. Kolthoff, I.M. e Sanders, H.L., ***Rec. Trav. Chim., 76***, 703 (1957)
3. Ross, J.W., ***Science, 156***, 1378 (1967)
4. Shatkay, A., ***Anal. Chem., 39***, 1056 (1967)
5. Sollner, K. e Shaen, G.M., ***J. Am. Chem. Soc., 86***, 1901 (1964)
6. Bonner, O.D. e Lindsay, D.C., ***J. Phys. Chem., 70***, 1140(1966)
7. Moody, G.J., Oke, R.B. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 95***, 910 (1970)
8. Griffits, G.H., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Anayst, 97***, 87(1972)
9. Davies, J.E.W., Moody, G.J., Price, W.M. e Thomas, J.D.R., ***Lab. Practice, 22***, 20 (1973)
10. Hiiro, K., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Talanta, 22***, 918 (1975)
11. Craggs, A., Keil, L., Moddy, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Talanta, 22***, 907 (1975)
12. Craggs, A., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***J. Chem. Educ., 51***, 541(1974)
13. Ansaldi, A. e Epstein, S.I., ***Anal. Chem., 45***, 595 (1973)
14. Cattrall, R.W. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 43***, 1905 (1971)
15. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, ***Analyst, 111***, 799 (1986)
16. Alegret, S., Alonso, J., Bartroli, J., Paulis, J.M., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Anal Lett., 18***, 2291 (1985)
17 Freiser, H., ***Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry***, vol I, Plenum Press, Nova Iorque (1980)
18. Morf, ,W.E., Ammann,D., Pretsch, E. e Simon,W., ***Pure Appl. Chem., 36***, 421 (1973)
19. Ammann,D., Morf, ,W.E., Anker, P., Meier, P.C.,Pretsch, E. e Simon,W., ***Ion-Selective Elec. Rev., 5***, 3, 1983
20. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Roque da Silva, A.M., ***Il Farmaco, 45***, 901 (1990)
21. Craggs, A., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 104***, 412 (1979)
22. Ruzicka, J., Hansen, E.H. e Tjell, J.C., ***Anal. Chim. Acta, 67***, 155 (1973)
23. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Reis, M.S.H., ***Il Farmaco, 48***, 1605 (1993)

CAPÍTULO 8

DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM SOLUÇÕES DE HEMODIÁLISE POR TITULAÇÃO, USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE CATIÃO CÁLCIO

CAPÍTULO 8

DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM SOLUÇÕES DE HEMODIÁLISE POR TITULAÇÃO, USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE CATIÃO CÁLCIO

8.1. Introdução

As soluções de hemodiálise, destinam-se a servir de dialisado, no processo de diálise extracorporal, devendo, por isso, à semelhança do que ocorre com as preparações farmacêuticas, destinadas a ser administradas por via parentérica, merecer especial atenção em termos de esterilidade, recipientes de acondicionamento, presença de pirogénios, pH e demais constituintes [1].

De entre os iões, presentes nas soluções de hemodiálise, o catião cálcio e o catião magnésio são uma constante, sendo a sua presença e importância, devidas aos papeis que esses iões desempenham em diversos processo biológicos. Uma vez que no processo de diálise, a reposição dos níveis séricos depende da concentração destes iões, nas soluções de hemodiálise, torna-se necessário, que estas apresentem uma concentração definida, e daí, a necessidade do seu controlo.

O cálcio é o ião mais abundante no organismo humano, desempenhando variadíssimas funções. Dele, depende, a manutenção da integridade celular, a regulação hormonal, a condução neuronal, a coagulação, a excitabilidade do músculo cardíaco e esquelético, a tonicidade muscular e a mineralização do esqueleto. A maior porção do cálcio está fixada no esqueleto (cerca de 98%), sendo os 2% restantes responsáveis por todas as outras funções referidas. Esta grande reserva representa uma forma eficaz do organismo dispor de cálcio, sempre que há deficiências de ingestão. No entanto, periodos prolongados de carência deste oligoelemento, originam lesões graves.

O magnésio, não concorrendo em termos de quantidade com o cálcio, é de primordial importância em todos os sistemas biológicos, desempenhando no organismo humano, papeis preponderantes como co-factor de muitas enzimas, nomeadamente das fosfatases, transfosforilases, pirofosfatases, carboxilases, além de outras. É, também, fundamental, na integridade do DNA, RNA e dos ribossomas. Sendo o segundo catião intraceleular mais abundante (apenas superado pelo catião potássio), dele depende a integridade celular, sendo a sua concentração intraceleular dez vezes superior à extracelular. A sua distribuição não é tão assimétrica como no caso do catião cálcio, estando cerca de 50% no esqueleto, 45% no compartimento intraceleular e 5% no extracelular.

Quando ocorre lesão profunda do rim, e a eliminação de produtos do metabolismo passa a ser deficiente, torna-se necessário o recurso ao que, vulgarmente se designa, por "rim artificial". Este, consiste num dispositivo dialisador, destinado a retirar da circulação sanguínea, o que normalmente é retirado pelo rim. Os principais produtos a retirar são a ureia, o ácido úrico, a creatinina, os fosfatos e o excesso de cloreto. Neste processo, o sangue retirado do circuito arterial é passado, continuamente, através de um circuito extracorporal, sobre uma membrana que o separa do dialisado, regressando, no final, ao circuito venoso. O dialisado é, genericamente, uma solução tamponada de vários sais, com concentração igual à do plasma (Tabela 8.1.1.). A permuta é feita por difusão, sendo as moléculas e iões, cuja concentração é superior ao normal, difundidas através da membrana, para a solução dialisadora (dialisado), sobre influência da sua própria concentração. Processo idêntico, ocorre do lado do dialisado, passando

Tabela 8.1.1. - Composição típica de uma solução de hemodiálise[a)]

	g/L	Ião	mEquiv./L
$CaCl_2$	0,18	Ca^{2+}	2,5
$MgCl_2$	0,15	Mg^{2+}	1,5
KCl	0,15	K^+	2,0
NaCl	5,8	Na^+	132
CH_3COONa	4,5	CH_3COO^-	33
Dextrose	2,0	Cl^-	105

a) Retirado de [2]

para o sangue os iões que apresentam uma concentração superior nessa solução à do sangue. Este processo, que decorre durante um período de tempo, depende de vários factores, como sejam, a área da membrana de diálise e dos fluxos de sangue e de dialisado, permite retirar do sangue os componentes em concentração, superior ao normal, ao mesmo tempo que são repostas ou mantidas as concentrações de iões, à custa dos iões presentes na solução de diálise. Dado o fim específico para que estas soluções se destinam, designam-se, por isso, por soluções de, ou para, hemodiálise. Este processo, apesar de ter sido apresentado em 1913 apenas em 1940 passou a ser utilizado, em humanos [2]. A importância que a hemodiálise tem actualmente é de sobremaneira conhecida, dependendo dele grande número de pessoas.

Um dos parâmetros a controlar nas soluções de hemodiálise, são os seus constituintes. Entre os que são monitorados, por rotina, podem-se referir o sódio, o potássio, o magnésio, o cálcio e o cloreto.

Um dos primeiros métodos utilizados na determinação de cálcio, consistia na sua precipitação com oxalatos, separação do precipitado por redissolução em meio ácido, doseando-se, no final, o ácido oxálico, por volumetria de oxidação-redução, com permanganato (Método de Clark e Collip). Dado tratar-se de uma metodologia pouco expedita, e não fornecer resultados de boa qualidade, originou, que fossem sendo tentadas metodologias alternativas, sendo de referir as baseados em técnicas fotométricas.

O aparecimento de agentes complexantes e nomeadamente do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), permitiu, que a determinação pudesse ser efectuada de forma directa, por volumetria de complexação. Outras técnicas analíticas foram também utilizadas, sendo de destacar a fotometria de chama. No entanto, dadas as interferências positivas do sódio e potássio, e negativas de sulfatos e fosfatos, caiu, pràticamente, em desuso.

A determinação de cálcio é correntemente executada na maioria dos laboratórios, espectrofotometricamente, usando a formação de complexos corados (cálcio-o-cresolflaleina e cálcio-alizarina e usando-se 8-hidroxiquinoleina para eliminar a interferência do magnésio). Também as metodologias potenciométricas, entre as quais

a potenciometria directa e a titulação potenciométrica, são frequentemente utilizadas [3].

Por sua vez, a determinação de magnésio, inicialmente efectuada, usando a precipitação deste ião com fosfato, removendo o cálcio com oxalato, e doseando-se o fósfato fotomètricamente (como azul de molibdénio ou complexos fosfomolibdivadanato), tem vindo a ser alvo de estudo. Daí, terem surgido diversas metodologias alternativas para o seu doseamento. Entre elas, a espectrofotometria de absorção atómica, é considerada por algumas farmacopeias, o método de referência, para este ião [4].

A determinação conjunta de cálcio e magnésio, apresentou-se problemática durante muito tempo, nomeadamente por titulação, por diversas razões: inexistência de um ligando que apresentasse constantes de formação, suficientemente diferentes para cálcio e para magnésio, não se dispor de um indicador que, ao longo da titulação, indicasse, nitidamente, as variações da concentração de cada um dos iões e não existir um outro sistema que permitisse indicar os dois pontos de equivalência [5]. Daí que, geralmente se determinasse os dois iões ,em duas titulações, avaliando-se na primeira o cálcio (titulando-se a pH 12-13 de forma a mascarar o magnésio na forma de hidróxido de magnésio), e executando-se, seguidamente, a titulação conjunta dos dois catiões com EDTA. Outra alternativa, consistia na titulação do cálcio com EGTA, a pH superior a 9, usando-se, como indicador "calcon" ou murexida e determinando-se, conjuntamente, dos dois catiões, a pH 9-10, usando-se negro de eriocromio, como indicador.

Com o aparecimento dos eléctrodos selectivos de catião cálcio, a sua utilização na detecção do ponto final de volumetrias, passou a ser uma alternativa ao uso de indicadores. Apesar da sequência analítica ser bàsicamente, a mesma, eliminava-se com o seu uso, os erros devidos à avaliação da mudança de côr dos indicadores, que nem sempre é de simples apreciação, por parte do experimentador.

Se bem que, teoricamente seja possível obter curvas de titulação conjunta de cálcio e magnésio, com pontos de inflexão correspondentes aos dois catiões, na prática, a inexistência de um ligando com uma relação K_{CaL}/K_{MgL} da ordem de 1000 a 10000 tornava inexequível essa determinação [5].

No sentido de ultrapassar esta dificuldade, é possível recorrer a estratégias,

baseadas na utilização de complexantes, com valores de constantes de formação, intermédios em relação ao valor da constante de formação do EDTA com o magnésio, de forma a garantir que quociente K_{CaL}/K_{MgL} seja da ordem de grandeza requerida. De entre eles, o ácido 3,4-dihidroxibenzoico e a acetilacetona, são exemplos de complexantes que podem ser utilizados. Dessa forma, torna-se possível, a determinação dos dois catiões, numa única titulação.

Outro factor que contribui, para que seja possível a realização da determinação dos dois catiões numa única titulação, é a possibilidade do recurso a eléctrodos selectivos de catião cálcio, com razoáveis ou mesmo boas características de funcionamento, nomeadamente, em termos de limite prático de detecção.

Conforme já foi referido anteriormente (Capítulo 7), o aumento do declive da função de resposta, que é possível obter com transdutores supersensíveis, permitia prever uma melhoria da qualidade dos resultados fornecidos, pela metodologia potenciométrica, usando transdutores supersensíveis selectivos de ião (TSSI), comparativamente aos fornecidos por eléctrodos selectivos de iões (ESI).

Teoricamente, esta determinação, deveria ser acompanhada até uma concentração de ião cálcio de cerca de 10^{-9} *M*. Uma vez que não existem detectores potenciométricos, que apresentem uma sensibilidade razoável a estes valores de concentração, o recurso a unidades supersensíveis, se bem que não preencha este condicionalismo, permite, no entanto, obviar este problema.

Neste sentido, avaliou-se a utilização de transdutores supersensíveis de catião cálcio, na determinação conjunta de catião cálcio e magnésio em soluções de hemodiálise. No sentido de avaliar as suas possíveis vantagens, relativamente aos eléctrodos selectivos de ião, o estudo foi realizado em paralelo com os dois tipos de detectores potenciométricos (TSSI e ESI).

8.2. Parte experimental

8.2.1. Aparelhagem e eléctrodos

A aparelhagem utilizada na realização das medidas de potenciais e o destinado à adição de soluções, foi já anteriormente referida (Capítulo 2).

Esse equipamento foi também utilizado na montagem do titulador automático utilizado (Capítulo 2). Como unidade de controlo e aquisição de dados usou-se um microcomputador da marca Philips modelo TC100 a que se associou uma impressora da marca Epson modelo LX80. O programa utilizado na execução das titulações potenciométricas é apresentado em apêndice (Apêndice 3).

Os eléctrodos selectivos de catião cálcio utilizados, eram de construção laboratorial, o mesmo acontecendo em relação aos transdutores supersensíveis de ião. Os processos de construção dos dois tipos de detectores potenciométricos, foram referidos, anteriormente (Capítulo 2 e 7).

Uma vez que as titulações foram acompanhadas em simultâneo por vários eléctrodos, utilizou-se para a sua selecção um comutador de canais ,cujo funcionamento e aplicação foi também anteriormente referido (Capítulo 3).

No compartimento externo do eléctrodo de referência utilizou-se uma solução de KNO_3 0,1 *M*.

8.2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando procedimentos apresentados anteriormente na parte experimental geral (Capítulo 2).

As soluções de EDTA padrão, utilizadas como titulante, foram preparadas a partir de ampolas Tritisol (Merck 9992), por diluição conveniente.

As soluções de acetilacetona, usada como complexante intermediário, foram preparadas por dissolução em água.

As soluções padrão de cálcio e magnésio, foram preparadas a partir de carbonato de cálcio e de sulfato de magnésio, após condicionamento.

As soluções de hemodiálise utilizadas, foram fornecidas pela firma Paracélcia e fazem parte da sua produção corrente.

8.2.3. Metodologias usadas como referência

Usou-se, como titulante, uma solução de EDTA 1,00 x 10^{-2} *M* tendo-se utilizado como indicador, no caso da determinação do cálcio, azul de hidroxinaftol (1% em NaCl m/m) sendo o meio alcalinizado com NaOH 2 *M*. No caso da determinação conjunta de cálcio e magnésio, usou-se com indicador negro de eriocromo T (1% em NaCl m/m), efectuando-se a titulação em tampão de NH_4^+/NH_3.

A concentração de magnésio foi calculada por diferença entre a quantidade total dos dois catiões e o fornecido pela primeira volumetria, em que se obtinha a concentração do cálcio. Este procedimento é utilizado por rotina, nos laboratórios de controlo, destas preparações farmacêuticas [6].

8.3. Resultados e sua discussão

8.3.1. Titulação potenciométrica automática

Numa primeira fase fez-se o estudo dos parâmetros a serem utilizados no controlo do titulador automático, utilizado. Para tal, o doseamento foi efectuado sobre soluções sintéticas, tendo-se comparado os resultados obtidos com os fornecidos pelas metodologias usadas, como referência.

Seguidamente fez-se a avaliação da quantidade de acetilacetona, a usar como complexante intermédio de magnésio, de forma que fosse possível obter uma boa definição dos dois pontos de equivalência.

O processo de cálculo do volume equivalente utilizado, foi o da segunda derivada, tendo este sido aplicado sobre os valores experimentais, obtidos ao longo da volumetria. Este foi incluído no programa utilizado na realização das titulações potenciométricas.

Dado que as titulações foram conduzidas, usando vários eléctrodos indicadores (TSSI e ESI), tornou-se necessário seleccionar uma das unidades, cujos valores de potencial ao longo da titulação, fossem usados como critério de adição de titulante. Usou-se sempre o detector potenciométrico, ligado na posição 1 do comutador de canais, como indicador da titulação, sendo avaliado após ele, os potenciais dos restantes. Entre titulações, alternou-se o detector ligado no primeiro canal do comutador, de forma a que pudesse ser avaliada a influência do tipo de detector utilizado, no avanço da titulação. A avaliação dos resultados demonstrou, que o modelo utilizado (Apêndice 3) no cálculo dos volumes de titulante que iam sendo adicionados, não diferia, significativamente, para os dois tipos de detectores. No entanto, as variações são de maior amplitude, no caso da utilização de TSSI, o que contribui para uma melhoria da definição dos pontos de equivalência.

8.3.2. Optimização da concentração de complexante de catião magnésio intermédio

Como foi referido, anteriormente, a determinação de cálcio e magnésio só é possível, se a relação entre as constantes condicionais de estabilidade for aproximadamente 10^3 a 10^5, o que pode ser executado, uxecutando a titulação a um valor de pH controlado, e na presença de um complexante intermediário que ligue, fracamente, o magnésio. A partir dos diagramas de equilíbrio Ca-EDTA e Mg-EDTA [5] é possível concluir que, no presente estudo a selecção de um pH de cerca de 9 e uma concentração de acetilacetona de cerca de 10^{-2} *M*, permite obter as condições para que a determinação dos dois catiões, possa ser executada numa única titulação.

Na figura 8.3.2.1 apresentam-se as curvas de titulação obtida na titulação de uma solução, contendo cálcio e magnésio, usando-se TSSI e ESI. Todas as titulações foram efectuadas a pH 9,4, em meio tamponado com tris(hidroximetil)aminometano.

8.3.3. Procedimento analítico utilizado

A determinação dos dois catiões foi feita, inicialmente, em amostras sintéticas, variando a concentração de catião magnésio, e mantendo fixa, a concentração de catião cálcio em 10^{-2} *M*.

Seguidamente fez-se a avaliação da concentração de cálcio e magnésio nas soluções de hemodiálise. Uma vez, que se pretendia avaliar as possíveis vantagens da utilização dos transdutores supersensíveis, relativamente aos eléctrodos selectivos de ião, as determinações foram executadas, usando eléctrodos indicadores dos dois tipos. Ao longo da titulação, eram seleccionados em cada ponto, as diferentes unidades, através do comutador de eléctrodos, e registando-se os valores do potencial fornecido por cada um deles. Sobre cada amostra foram executadas cinco determinações independentes dos dois catiões.

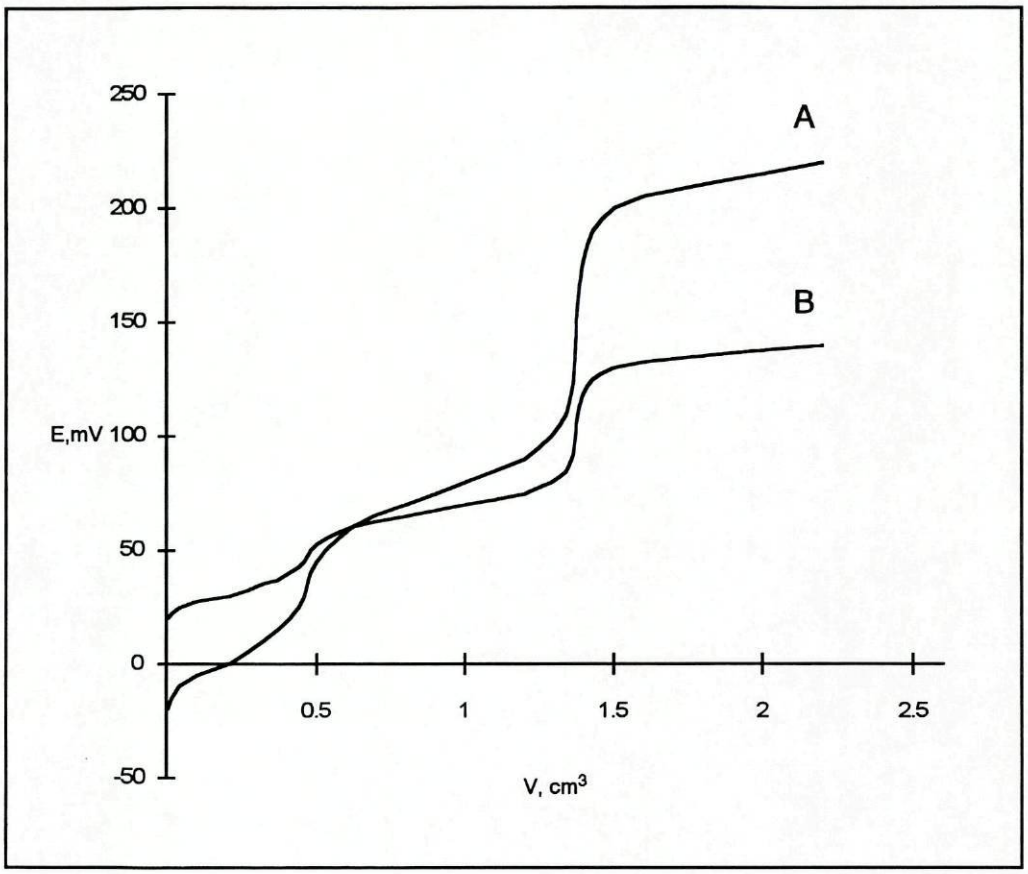


Figura 8.3.2.1. - Aspecto das curvas de titulação obtidas na determinação sequencial de cálcio e magnésio usandio TSSI (A) e ESI (B).

As soluções de hemodiálise, foram inicialmente diluidas 5 vezes antes de serem ensaiadas. Da solução resultante, foram usados 5,00 cm^3 a que se adicionou 5 cm^3 de uma solução de tris(hidroximetil)aminometano 0,1 *M* e um volume de uma solução de acetilacetona 0,2 *M* de forma que a concentração desta espécie, fosse 10 a 20 vezes superior à concentração de magnésio. Esta quantidade era a necessária para que ocorresse uma boa definição do ponto de equivalência. No presente estudo, utilizaram-se os valores fornecidos pela metodologia usada, como referência.

Os resultados obtidos (Tabela 8.3.3.1.) mostraram que, os valores fornecidos pelos TSSI apresentam uma precisão superior aos obtidos com unidades de sensibilidade simples, o que é traduzido pelos valores dos desvio padrão do conjunto de determinações. Também, o estudo dos resultados fornecidos pelas metodologias potenciométricas, comparativamente aos fornecidos pelas metodologias usadas como referência, demonstrou (Tabelas 8.3.3.2. e 8.3.3.3.) haver um bom acordo entre as duas metodologias, fornecendo, no entanto, as unidades supersensíveis, resultados ligeiramente mais exactos, para a maior parte das soluções ensaiadas, tanto na determinação de catião cálcio, como na de magnésio (Figs 8.3.3.1., 8.3.3.2., 8.3.3.3. e 8.3.3.4.).

Tabela 8.3.3.1. - Resultados obtidos (média e desvio padrão) por titulação potenciométrica com transdutores supersensíveis e com eléctrodos selectivos, de ião cálcio, no doseamento de cálcio e magnésio em soluções de hemodiálise (x 10^{-2} M)

	TSSI		ESI	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Hemodiasol III (c/K)	5,33±0,01	2,50±0,02	5,39±0,09	2,45±0,02
Hemodiasol VI	5,32±0,05	1,69±0,02	5,25±0,05	1,67±0,07
Hemodiasol VII	6,17±0,07	2,55±0,06	6,12±0,07	2,53±0,03
Hemodiasol V	6,45±0,01	2,54±0,02	6,51±0,09	2,52±0,09
Hemodiasol VIII	6,11±0,03	2,58±0,03	6,19±0,09	2,49±0,09

Tabela 8.3.3.2. - Resultados obtidos por titulação potenciométrica com eléctrodos selectivos de ião cálcio de sensibilidade simples e supersensíveis e por metodologia usada como referência no doseamento de cálcio em soluções de hemodiálise (x 10^{-2} *M*)

Nome comercial	TSSI	DR(%)*	ESI	DR(%)*	M. Ref.
Hemodiasol III (c/K)	5,33	0,32	5,39	0,80	5,35
Hemodiasol VI	5,32	0,17	5,25	-1,2	5,31
Hemodiasol VII	6,17	-0,15	6,12	-0,66	6,16
Hemodiasol V	6,45	-1,0	6,51	1,9	6,38
Hemodiasol VIII	6,11	0,053	6,19	1,3	6,11

* DR - Desvio relativamente à metodologia usada como referência (M.Ref.)

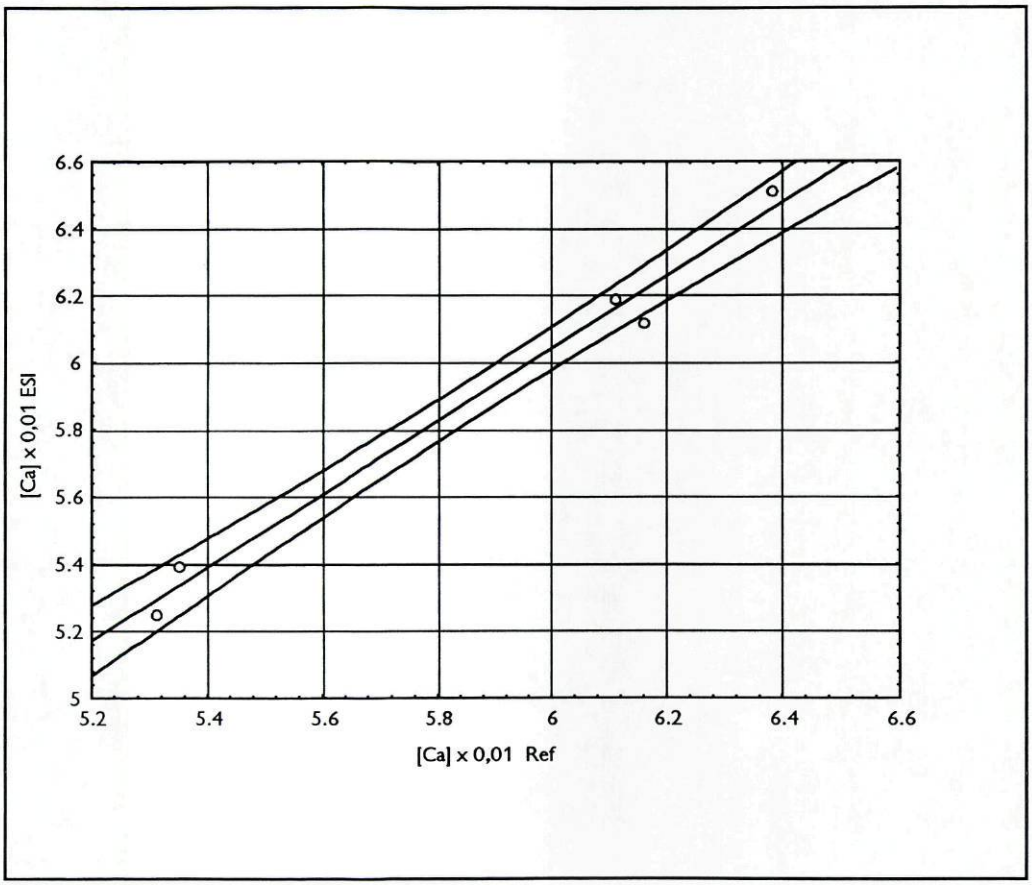


Figura 8.3.3.1. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando ESI (y=-0,4929+1,0892 x, r=0,99249) com os fornecidos pela metodologia usada como referência (Ref) na determinação de cálcio (limites de confiança para 95%).

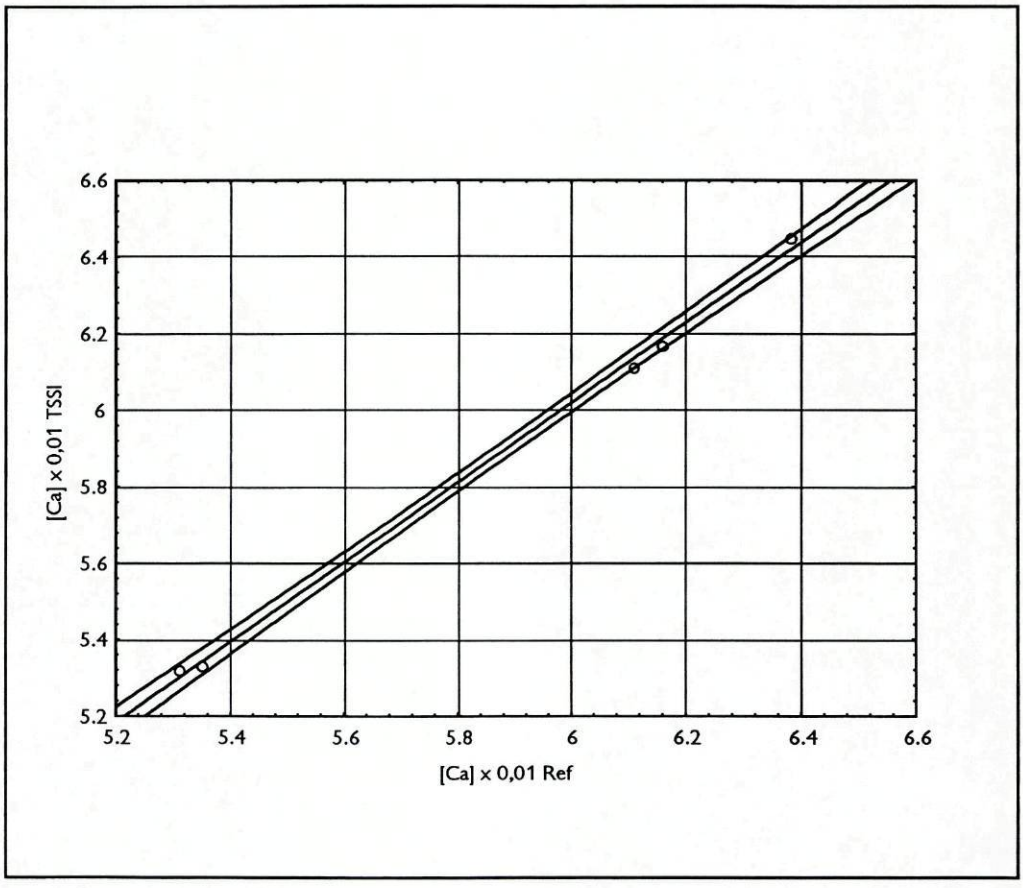


Figura 8.3.3.2. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando TSSI (y=-0,2475+1,0446 x, r=0,99881) com os fornecidos pela metodologia usada como referência (Ref) na determinação de cálcio (limites de confiança para 95%).

Tabela 8.3.3.3. - Resultados obtidos por titulação potenciométrica com eléctrodos selectivos de ião cálcio de sensibilidade simples e supersensíveis e por metodologia usada como referência no doseamento de magnésio em soluções de hemodiálise (x 10^{-2} M).

Nome comercial	TSSI	DR(%)*	ESI	DR(%) [a]	Ref [b]
Hemodiasol III (c/K)	2,50	-0,80	2,45	-1,2	2,48
Hemodiasol VI	1,69	1,7	1,67	-2,84	1,72
Hemodiasol VII	2,55	0,80	2,53	-1,57	2,57
Hemodiasol V	2,54	-0,30	2,52	-0,49	2,53
Hemodiasol VIII	2,58	-1,1	2,49	-2,41	2,55

[a] - Desvio relativamente à metodologia usada como referência (Ref.)

[b] - Metodologia usada como referência

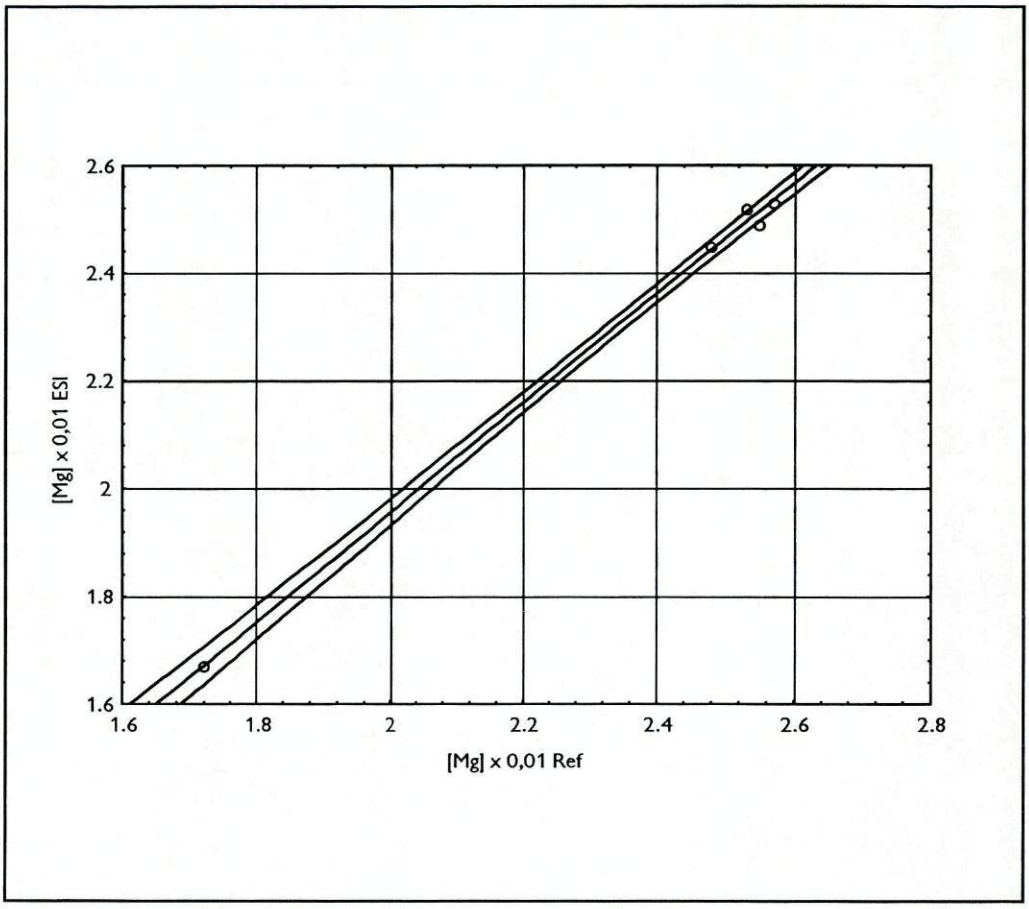


Figura 8.3.3.3. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando ESI (y=-0,0772+1,0165x, r=0,99879) com os fornecidos pela metodologia usada como referência (Ref) na determinação de magnésio (limites de confiança para 95%).

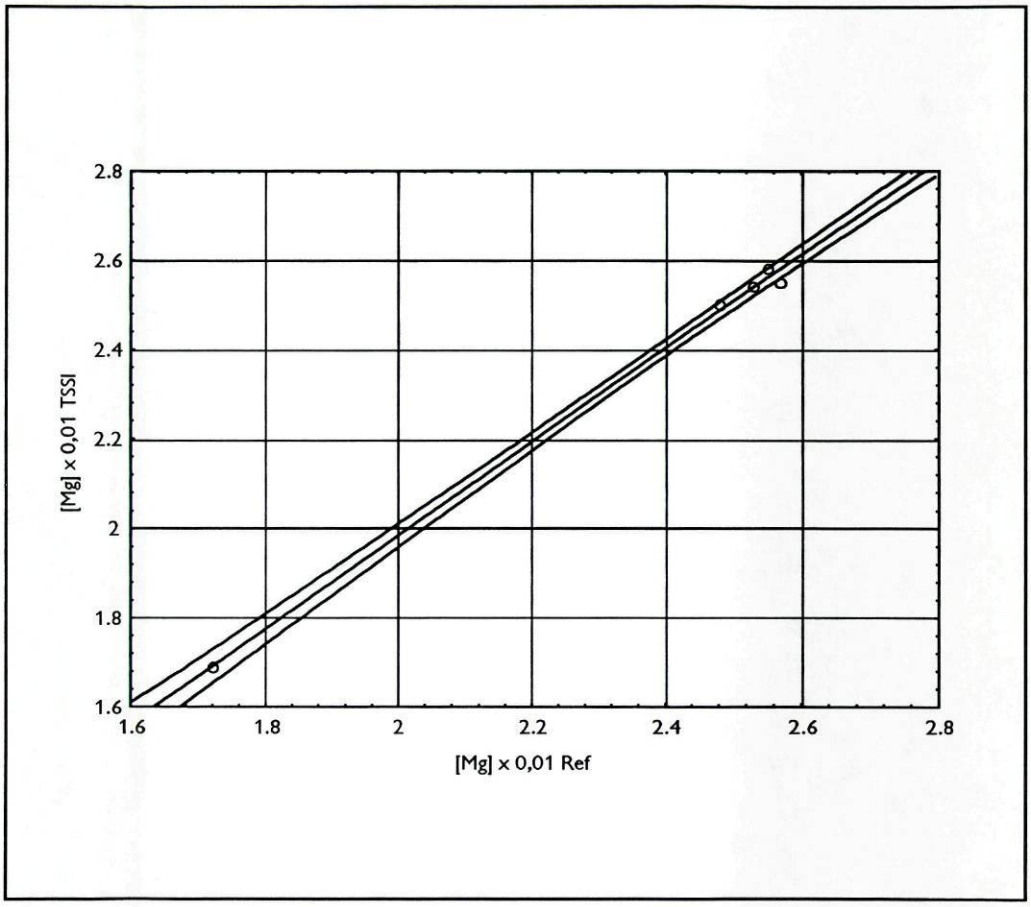


Figura 8.3.3.4. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando TSSI (y=-0,1079+1,0464 x, r=0,99869) com os fornecidos pela metodologia usada como referência (Ref) na determinação de magnésio (limites de confiança para 95%).

8.4. Conclusões

Os resultados obtidos na determinação sequencial de cálcio e magnésio em soluções de hemodiálise, usando transdutores supersensíveis de ião cálcio, demonstraram que estas unidades permitem obter resultados de qualidade superior aos fornecidos pelos eléctrodos selectivos de iões. Este facto foi verificado, tanto em termos de exactidão, quando comparados os resultados com os fornecidos pela metodologia usada como referência, como também, em termos de precisão, fornecendo valores de desvio padrão, menores que os obtidos, usando eléctrodos selectivos de ião.

A metodologia utilizada, uma vez que permite a determinação sequencial dos catiões cálcio e magnésio numa única volumetria, apresenta-se como vantajosa em todas as situações em que a sua realização é efectuada por rotina, o que ocorre, por exemplo, em laboratórios de controlo destas preparações farmacêuticas. Realça-se o facto de que, sendo a determinação conjunta de cálcio e magnésio por titulação, acompanhada potenciometricamente, uma situação analítica em que a definição do segundo ponto de equivalência é problemática, o maior declive de resposta destes detectores permite melhorar esta situação, e ,daí, a redução dos desvios e o aumento da precisão dos resultados obtidos.

Por último, é de realçar, que o modo de operação dos transdutores supersensíveis, não apresenta dificuldades adicionais nem maior complexidade, na execução das determinações por titulação potenciométrica. Por sua vez ,a sua interligação nas montagens, necessita apenas o recurso a circuitos somadores (Capítulo 6), necessários ao seu funcionamento.

8.5. Bibliografia

1. Groves, M.J., ***Parenteral Technology Manual,*** Interpharm Press, Prairie View (1989)

2. Meares, P., ***Membrane Separation Processes,*** Elsevier, Nova Iorque 1976

3. Henry, J.B., ***Clinical Diagnosis and Management by Laboratory Methods,*** W.B. Saunders Co., Filadélfia (1984)

4. ***The Pharmacopeia of the United States of America,*** 21th Rev. (1990)

5. Christiansen, T.F., Busch, J.E. e Krogh, S.C., ***Anal. Chem., 48,*** 1051 (1976)

6. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Roque da Silva, A.M.M., ***Il Farmaco, 45,*** 901 (1990)

7. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Reis, M.L.S., ***Il Farmaco, 48,*** 1605 (1993)

CAPÍTULO 9

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE CATIÃO POTÁSSIO

CAPÍTULO 9

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE CATIÃO POTÁSSIO

9.1. Introdução

Desde os anos 60, principalmente decorrente dos trabalhos de Pioda et al. [1], que a utilização de moléculas macrocíclicas, demonstrou permitir obter sensores com razoáveis característica de sensibilidade e selectividade para o catião potássio. Entre essas moléculas, a valinomicina, um antibiótico que pode ser obtido a partir de culturas de *Streptomyces fulvíssimus,* tem vindo a assumir o papel do sensor de catião potássio, mais utilizado.

A valinomicina pertence à classe dos ionóforos e, à semelhança de outros condutores neutros, não possui grupos ionizáveis, formando complexos com carga, com os metais alcalinos [2].

Muitos trabalhos têm sido dedicados ao estudo do transporte de catião potássio, mediado pela valinomicina em membranas biológicas [3, 4] e que têm contribuído para a explicação do mecanismo de funcionamento e para a divulgação deste sensor.

Têm, contudo, sido propostas alternativas, à utilização de valinomicina, baseadas no uso de poliéteres macrocíclicos [5], nonactina [6], hexacianoferrato(II) de potássio e zinco(II) [7], tetrafenilborato de potássio[8] e tetra-p-clorofenilborato de potássio [9], dispersos em PVC, borracha de silicone ou ainda em polímeros iónicos [10]. Acresce ainda a este grupo, o eléctrodo selectivo de catião potássio de membranas de vidro.

Apesar da grande selectividade para catião potássio, que é possível obter por parte dos sistemas sensores, baseados em valinomicina, apresenta, no entanto, interferências de aniões lipofílicos (caso p.e. do anião tiocianato), o que limita a sua utilização em algumas matrizes. As alternativas para estas situações, podem ser encontradas no uso de sistemas sensores, baseados na utilização de tetrakis-(p-cloro--fenil)borato, como sensor e, como solvente mediador, 2,3-dimetilnitrobenzeno. Estes eléctrodos apresentam uma baixa resistência eléctrica, ao contrário do que ocorre com as membranas sensoras baseadas em valinomicina.

O primeiro eléctrodo selectivo de catião potássio, utilizava valinomicina como sensor, e difeniléter como solvente mediador, tendo sido comercializado pela Philips [1, 11]. Dos resultado dos trabalhos de Frant e Ross sobre vários solventes orgânicos [12, 13], nomeadamente nitrobenzeno e outras moléculas homólogas, como clorobenzeno e bromobenzeno, surgiu um eléctrodo comercial produzido pela firma Orion. Estes eléctrodos apresentavam no entanto problemas de selectividade [11].

Com o aparecimento das membranas poliméricas [14] em substituição das de colódio [15], tornou-se possível melhorar as características das membranas, tanto no que respeitava à facilidade de operação (robustez) como, também, em termos de selectividade [16], o que veio motivar a opção pelo uso de ácidos carboxílicos, sendo, actualmente, os ésteres dos ácidos, adípico e do sebácico, os solventes mediadores mais utilizados, na preparação de membranas sensíveis a catião potássio [17]. Estes, uma vez que apresentam baixas constantes dieléctricas, permitem minimizar as interferências dos catiões divalentes, nomeadamente do cálcio.

Como foi referido anteriormente, os sistemas sensores, baseados em valinomicina, apresentam alguns problemas em algumas matrizes, nomeadamente no caso da presença, nas matrizes de quantidade elevada de aniões lipofílicos. Uma

possibilidade de contornar este problema, pode ser a incorporação do sistema sensor em borracha de silicone [18, 19] ou então, no caso da imobilização ser feita em PVC, o recurso a aditivos, como por exemplo a adição de um anião hidrofóbico [20]. Desta forma, ao ser criada uma carga negativa, permanente na membrana, reduz-se a interferência aniónica, ao mesmo tempo que se diminuí a resistência eléctrica da membrana [21]. No caso das membranas, baseadas na utilização de borracha de silicone, o facto de não ser usado solvente mediador, apesar de reduzir as interferências aniónica, produz, no entanto, membranas de elevada constante dieléctrica.

Paralelamente ao desenvolvimento e avaliação dos sensores de catião potássio, os processos de construção dos eléctrodos selectivos de iões, foram evoluindo, permitindo que a construção além de ser simplificada, pudesse permitir obter unidades de maior robustez física e com maior tempo de vida [22].

Na construção da maioria dos eléctrodos comerciais, é utilizada uma solução de referência interna, em que mergulha um eléctrodo de referência, estabelecendo um potencial, designado de referência interno. No sentido de simplificar esta montagem, foram sendo sugeridas propostas, baseadas na utilização de contactos metálicos, nos quais os discos [23] e fios [24] metálicos passaram a servir de base à montagem das membranas. Ainda nesta sequência, apareceram outros processos de construção, designados de "sem solução de referência interna" e que passaram a constituir o processo utilizado em muitos laboratórios, que se dedicam ao estudo e desenvolvimento de eléctrodos selectivos de iões. Surgem ainda novos suportes que demonstraram constituir sistemas de referência estáveis e de simples instalação, obtidos, nomeadamente, a partir de grafite imobilizada em resinas epoxídicas [22], que mais tarde, veio permitir desenvolver eléctrodos selectivos de ião, com novas geometrias [25].

A existência de sistemas sensores de catião potássio com boas características de funcionamento, e a possibilidade de construir eléctrodos selectivos com diversas geometrias, originou que fosse tentada a minimização dos erros associados às técnicas potenciométricas. Neste sentido, e como já foi referido, anteriormente, a associação de células potenciométricas em série [26] e em paralelo [27], constituem possibilidades de aumentar o declive de resposta dos detectores potenciométricos

Neste sentido, desenvolveram-se e avaliaram-se transductores supersensiveis selectivos de ião (TSSI), baseados na utilização de múltiplas membranas sensoras, instaladas num mesmo corpo, e associadas, em paralelo, como já foi referido, anteriormente (Capítulo 6). Previa-se com esta montagem, ser possível manter as características de selectividade e melhorar a sensibilidade dos eléctrodos, relativamente aos eléctrodos selectivos de ião (ESI), convencionais.

Os transdutores supersensíveis, necessitam para o seu funcionamento, que lhes seja associado um circuito somador de potenciais, o qual, foi, anteriormente apresentado (capítulo 6).

No estudo realizado, foram construídos TSSI e ESI de catião potássio, usando um sistema sensor, constituido por valinomicina como sensor e bis(2-etilhexil)sebacato como solvente mediador. Nos TSSI foram utilizadas duas membranas sensoras, de forma idêntica ao transdutor supersensível de catião cálcio, já apresentado (Capítulo 7).

9.2 Parte experimental

9.2.1. Equipamento e eléctrodos

O equipamento utilizado para efectuar as medidas de potencial e adição de soluções, foi referido, anteriormente, o mesmo acontecendo com os sistemas automáticos, usados na avaliação das características de funcionamento dos detectores potenciométricos (Capítulo 2).

Na avaliação das características de funcionamento dos TSSI e ESI, nomeadamente na avaliação das características de resposta ao ião principal e a interferentes, bem como a avaliação da interferência do protão, foram feitas, em paralelo, com os dois tipos de unidades (TSSI e ESI), tendo-se para tal, utilizado, uma montagem automática, que permitia realizar o estudo dessa forma. Como em situações anteriores (Capítulo 7), foi incorporado um comutador de canais, já anteriormente referido (Capítulo 3). Como unidade de comando e aquisição de dados, utilizou-se um microcomputador da marca Unisys modelo PW300. O esquema de transferência de informação entre os diversos elementos da montagem, foi também, já anteriormente referido (Capítulo 2).

Os eléctrodos comerciais utilizados, nomeadamente os sensíveis ao protão e os de referência, foram também referidos no Capítulo 2, tendo-se nestes últimos, utilizado uma solução de NaCl 0,1 *M*, no compartimento exterior.

9.2.2. Reagentes e soluções

Os procedimentos usados na preparação de todas as soluções foram anteriormente referidos no Capítulo 2.

Na preparação das membranas, usou-se como sensor, valinomicina, bis(2-

etilehexil)sebacato como solvente mediador, tetrakis(4-clorofenil)borato como aditivo e PVC como polímero de suporte.

Na preparação das soluções de ajuste de força iónica, utilizou-se tris(hidroximetil)aminometano.

9.3. Resultados e sua discussão

9.3.1. Construção das unidades supersensíveis

O processo de construção utilizado nas unidades de sensibilidade simples seguiu de perto o proposto por Lima e Machado[22], com modificações [27], adaptando o processo de forma a que, sobre a mesma extremidade, fossem colocadas duas membranas sensoras. O esquema de montagem do corpo do eléctrodo, foi já referido anteriormente (Capítulo 7 - Fig 7.3.1.1.).

A solução da membrana era constituída por 2% de valinomicina, 65,8% de Bis(2-etilhexil)sebacato, 0,2% de tetrakis(4-clorofenil)borato e 33% de PVC. A solução foi feita em tetrahidrofurano. Como solvente do PVC, utilizou-se tetrahidrofurano obtendo-se completa dissolução, após algum tempo de agitação.

Na aplicação da membrana, teve-se o cuidado de deixar evaporar a maioria do solvente, antes de efectuar novas aplicações ,o que era avaliado pelo aspecto opalescente, que apresenta a membrana, nessa fase. Após se garantir uma espessura de membrana de cerca de 1 mm, terminava-se a operação, deixando-se então os TSSI em repouso até evaporação completa do tetrahidrofurano, o que ocorria em cerca de 24 horas

O condicionamentos dos eléctrodos foi efectuado mergulhando os eléctrodos numa solução de KCl 0,01 *M* durante cerca de 24 horas. Antes da sua utilização, as unidades eram mergulhadas em água, durante cerca 30-60 minutos.

9.3.2. Avaliação das características de funcionamento

A avaliação das características de resposta dos detectores potenciométricos foi efectuada, em paralelo, sobre os TSSI e ESI de catião potássio. Os resultados obtidos revelaram, que as características de funcionamento dos TSSI, eram genericamente semelhantes às dos ESI, com a mesma composição da membrana , excepto o declive que, como seria de esperar, era dupla da dos eléctrodos de sensibilidade simples.

O estudo da resposta dos TSSI desenvolvidos, foi efectuado, executando calibrações sucessivas, usando, como ajustador de força iónica, uma solução de NaCl 0,1 *M*, a que foram adicionados volumes progressivamente crescentes, de uma solução mais concentrada de catião potássio (Fig 9.3.2.1.).

Estudaram-se também alguns interferentes, pelo método das soluções separadas. Foi possível observar que, tanto os TSSI como os ESI, apresentam uma selectividade elevada para os catiões mais frequentes, em numerosas matrizes.

Também se avaliou a influência do pH. O estudo foi realizado, efectuando adições de ácido a soluções alcalinizadas do ião principal (com NaOH 0,1 *M*), tendo-se observado que existe um patamar operacional entre 2 e 11 unidades de pH. Para a realização destas avaliações, o eléctrodo sensível ao protão, foi calibrado, inicialmente, tendo-se seguidamente executado, adição de ácido (HCl 1 *M*) (Fig 9.3.2.2.).

A avaliação da velocidades de resposta das diferentes unidades foi efectuada, adicionando quantidades crescentes de uma solução do ião principal, e registando o sinal correspondente. Os resultados obtidos, demonstram, que os sensores apresentam uma velocidade de resposta máxima para valores entre 10^{-4} e 10^{-3} *M*, diminuindo, para valores mais elevados da concentração.

Também não se observam diferenças significativas entre os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos supersensíveis, em relação aos ESI. As pequenas diferenças nos valores fornecidos (Tabela 9.3.2.1. e 9.3.2.2.), não são superiores aos que se obtém, vulgarmente, em determinações sucessivas, quando se

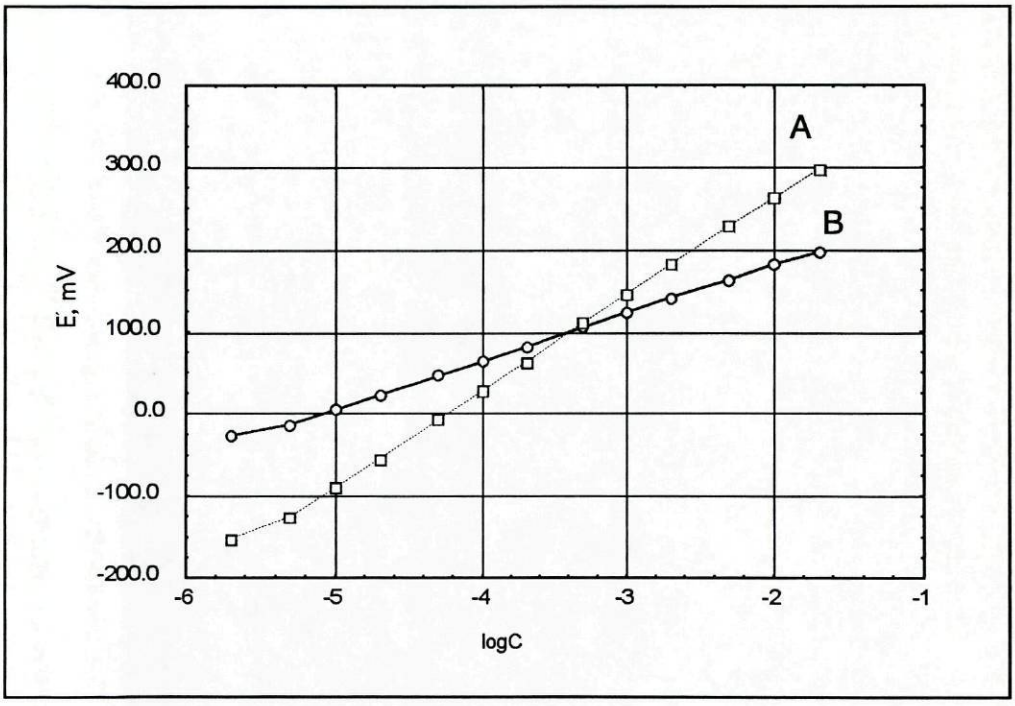


Figura 9.3.2.1. - Curva de calibração típica dos TSSI (A) e ESI (B) sensíveis a catião potássio

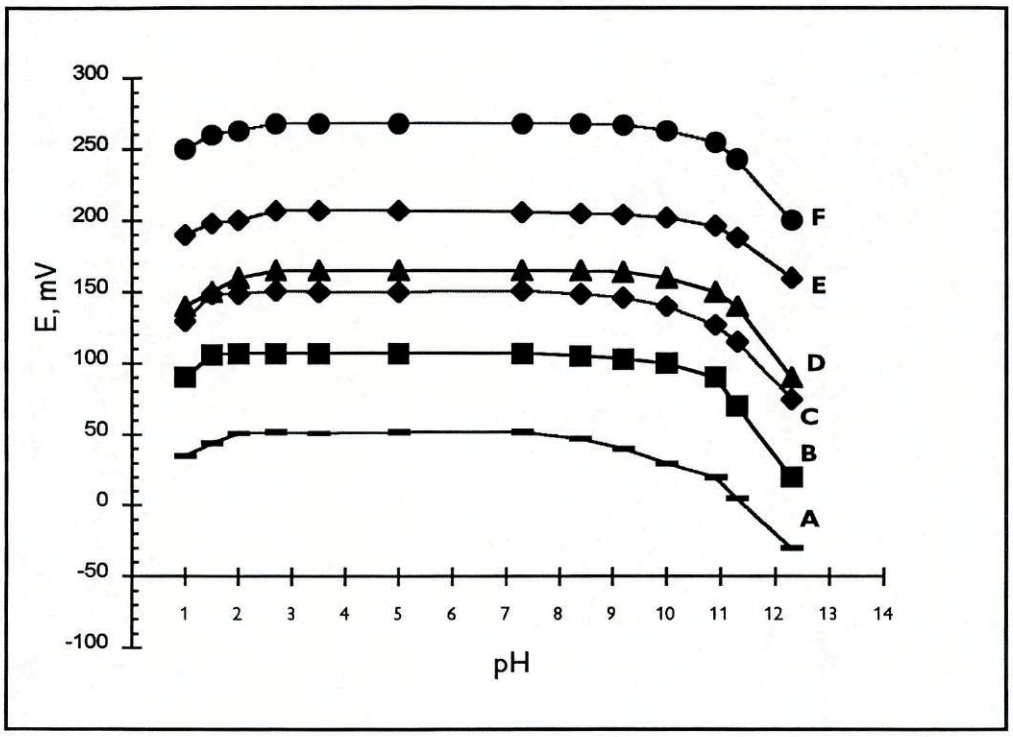


Figura 9.3.2.2.- Diagrama de interferência do protão dos TSSI e ESI de catião potássio para diferentes valores da concentração do ião principal.
A - ESI $[K^+]=10^{-4}$ *M*; B - ESI $[K^+]=10^{-3}$ *M*; C - TSSI $[K^+]=10^{-4}$ *M*;
D - ESI $[K^+]=10^{-2}$ *M*; E - TSSI $[K^+]=10^{-3}$ *M*; F - TSSI $[K^+]=10^{-2}$ *M*

Tabela 9.3.2.1. - Características de funcionamento dos ESI e TSSI de catião potássio

	ESI	TSSI
Limite inferior de resposta linear (*M*)	2×10^{-5}	$1,4 \times 10^{-5}$
Limite prático de detecção (*M*)	6×10^{-6}	6×10^{-6}
Declive (mV/logC)	58,0	118,3
Estabilidade de resposta ($mV.d^{-1}$)	±0,9	±1,1
Velocidade de resposta (s)		
10^{-4} a 10^{-3} *M*	22	22
10^{-4} a 10^{-2} *M*	29	27
Intervalo operacional de pH		
($[Ca^{2+}]$= 0,01 *M*)	3-11	3-11

Tabela 9.3.2.2. - Coeficientes de selectividade potenciométrico dos ESI e TSSI de catião potássio

Coeficientes de selectividade potenciométricos (log $k_{x,y}^{pot}$)				
	[X]=10^{-3} *M*		[X]=10^{-2} *M*	
lão	ESI	TSSI	ESI	TSSI
Na^+	-2,9	-3,0	-3,6	-3,7
Ca^{2+}	-3,2	-3,1	-3,5	-3,5
Mg^{2+}	-2,7	-2,9	-3,1	-3,1

utiliza, para a determinação deste parâmetro, o método das soluções separadas.

Os TSSIs apresentaram um tempo de vida superior a 6 meses, periodo, durante o qual, foram avaliados e utilizados, em determinações

Considerando, que o aumento do declive de resposta dos eléctrodos, é obtido à custa da soma dos potenciais, fornecidos por duas membranas que operam independentemente, seria de recear um aumento do ruído associado, ao sinal fornecido pelos TSSI. Efectivamente, não se observou nenhuma diferença de comportamento entre os dois tipos de eléctrodos, quer, quando imersos numa solução de concentração constante do ião principal, quer quando submetidos a calibrações sucessivas.

A estabilidade dos potenciais fornecidos pelas unidades supersensiveis ao longo de um dia de trabalho, avaliada à custa de calibrações sucessivas, era inferior a 1 mV. Este comportamento dispensava o recurso a calibrações sistemáticas, quando as unidades são usadas em potenciometria directa.

A estabilidade dos potenciais referida anteriormente, só se verificava depois dos TSSIs de potássio terem sido mantidos a condicionar durante 3 dias em solução de KCl 10^{-3} *M*. Este comportamento não é típico deste tipo de construção desenvolvida, mas uma consequência da aplicação directa das membranas sobre um suporte condutor, tornando-se necessário esse período, para a estabilização do potencial da referência interna, estabelecida no suporte de grafite-araldite com a membrana.

9.4. Conclusões

Os resultados obtidos na avaliação das características de funcionamento dos transdutores supersensíveis e e dos eléctrodos selectivos de ião potássio, demonstraram que, os primeiros apresentaram características de funcionamento idênticas aos ESI, excepto o declive de resposta, que surge aumentado.

Uma vez que o processo de construção usado nos TSSI segue, de perto, o utilizado para os ESI, e não requer alterações substanciais, tanto em termos do processo de construção como no modo de operação destas unidades, constitui uma alternativa de simples implementação. Uma vez que estes eléctrodos necessitam, para o seu funcionamento, de um circuito somador de potenciais, fornecidos pelas diferentes membranas, torna-se necessário a sua construção, o que, no entanto, como já foi referido anteriormente (Capítulo 6), é exequível na maioria dos laboratórios, e utiliza componentes correntes do mercado.

A associação das boas características de funcionamento das membranas sensíveis de catião potássio, com o aumento de sensibilidade que este tipo de montagem permite, pode representar uma alternativa vantajosa aos convencionais eléctrodos selectivos sensíveis de catião potássio, permitindo, mesmo, um aumento das capacidades analíticas deste detector, nomeadamente, quando aplicado em determinações, por potenciometria directa.

Realça-se, por último, que a utilização destas unidades não apresentou problemas adicionais, tanto em termos de associação ao equipamento corrente de laboratório, como em termos de operação. A incorporação dos circuitos somadores dentro do corpo do eléctrodo é, no entanto, possível, o que permite aumentar a sua operacionalidade.

9.5 Bibliografia

1. Pioda, L.A.R., Stankova, V. e Simon, W., ***Anal. Lett., 2***, 665 (1969)
2. Easwaram, K.R.K., ***Interaction Between valinomycin and metal ions, Metal Ions in Biological Systems, 19***, 109, M. Dekker, Inc. Nova Iorque (1985)
3. Eyal, E. e Rechnitz, G.A., ***Anal. Chem., 43***, 1090 (1971)
4. Wipf, H.K., Pache, W., Jordan, P., Zähner, H., Keller-Schierlein, W. e Simon, W., ***Biochem. Biophys., 36***, 387 (1971)
5. Yamauchi, M., Imato, T., Katahira, M., Inudo, Y. e Ishibashi, N., ***Anal. Chim. Acta, 169***, 59 (1985)
6. Yamauchi, M., Kimura, K., Ishikawa, A., Tamura, H. e Shono, T., ***Bull. Chem. Soc. Jap., 56***, 1859 (1983)
7. . Fogg, A.G., Pathan, A.S., e Burns, D.T., ***Anal. Lett., 7***, 539 (1974)
8. Hopirtean, H., Liteanu, C. e Stefaniga, E., ***Rev. Roum. Chim., 19***, 165 (1974)
9. Haemmerli, A., Janata, J.I. e Brown, H.M., ***Anal. Chem., 52***, 1179 (1980)
10. Martin, C.R. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 53***, 902 (1981)
11. Fiedler, U. e Ruzicka, J., ***Anal. Chim. Acta, 67***, 179 (1973)
12. Frant, M.S. e Ross, J.W., ***Science, 167***, 987 (1970)
13. Orion Reserach Inc., ***Newslett., 2***, 14 (1970)
14. Moody, G.J., Oke, R.B. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 95***, 910 (1970)
15. Sollner, K. e Ann., N.Y. ***Acad. Sci., 148***, 154 (1968)
16. Baum, G. e Lynn, M., ***Anal. Chim. Acta, 65***, 393 (1973)
17. Ammann, D., Morf, ,W.E., Anker, P., Meier, P.C.,Pretsch, E. e Simon,W., ***Ion-Selective Elect. Rev., 5***, 3 (1983)
18. Pick, J., Tóth, K., Vasak, M., Pungor, E. e Simon, W., ***Anal. Chim. Acta, 64***, 477, (1973)
19. Mostert, I.A., Anker, P., Jenny, H.B., Oesch, U., Morf, W.E., Ammann, D. e Simon,

W., ***Mikrochim. Acta, I***, 33 (1985)

20. Meier, P.C., Morf, W.E., Laubli, M. e Simon, W., ***Anal. Chim. Acta, 156***, 1 (1984)
21. Morf, W.E., Kahr, G. e Simon, W., ***Anal. Lett., 7***, 9 (1974)
22. Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Analyst, III***, 799 (1986)
23. Ansaldi, A. e Epstein, S.I., ***Anal. Chem., 45***, 595 (1973)
24. Cattrall, R.W. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 43***, 1905 (1971)
25. Alegret, S., Alonso, J., Bartroli, J., Paulis, J.M., Lima, J.L.F.C., e Machado, A.A.S.C., ***Anal. Lett., 18***, 2291 (1985)
26. Stepak, R. ***Frezenius Z. Anal. Chem., 315***, 629 (1983)
27. Parckzewski, A. e Stepak, R., ***Fresenius Z. Anal. Chem., 316***, 29 (1983)
28. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Roque da Silva, A.M., ***Il Farmaco, 45***, 901 (1990)
29. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F. e Roque da Silva, A. M., ***Rev. Port. Farm., 41***, 9 (1991)

CAPÍTULO 10

DETERMINAÇÃO DE CATIÃO POTÁSSIO EM SOLUÇÕES PARENTERAIS POR POTENCIOMETRIA DIRECTA USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE IÃO

CAPÍTULO 10

DETERMINAÇÃO DE CATIÃO POTÁSSIO EM SOLUÇÕES PARENTERAIS POR POTENCIOMETRIA DIRECTA USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE IÃO

10.1. Introdução

A administração de drogas por via intravenosa e por outras vias parentéricas, data de meados do século XVII, quando Cristopher Wren, injectou ópio, dissolvido em vinho, num cão. O resultado da experiência é desconhecido, no entanto, dois anos mais tarde, em 1658, foram feitas as primeiras experiência, em humanos.

Até meados do século XIX as experiências de administração de soluções, foram sendo realizadas esporadicamente, sendo referidas, a administração por via parentérica de soluções salinas, em doentes com cólera.

Em 1853, Alexandre Wood concebeu a seringa de vidro e a respectiva agulha, o que veio melhorar a técnica, que até aí, utilizava equipamento, extremamente rudimentar.

Esta via de administração, despertou ràpidamente interesse, uma vez que demonstrou ser muito eficaz, comparativamente a outras vias de administração, nomeadamente na administração de drogas anti-siflíticas. Durante a II Grande Guerra

ocorreram grandes progressos em termos do estabelecimento das características que este tipo de fórmulas farmacêuticas deveriam possuir.

A via de administração parenteral de drogas, apresenta várias vantagens em relação a outras, uma vez que possibilita, na maioria das situações, uma actuação mais rápida, permite usar doses únicas, evita barreiras e metabolização, permite o uso de drogas irritantes para as mucosas, e possibilita a reposição rápida dos níveis plasmáticos de vários componentes e, nomeadamente, de água [1, 2].

As formas farmacêuticas para uso parenteral são soluções, suspensões ou emulsões estéreis de substâncias medicamentosas em veículos aquosos, oleosos ou outros apropriados, para serem administrados por esta via [3]. A sua produção deve atender a diversos aspectos, nomeadamente à qualidade da água utilizada, a esterilidade, à presença de pirogénios, aos recipientes, aos adjuvantes e aos electrólitos que contêm. Uma vez que a administração por via injectável de soluções, não é, normalmente, executada em indivíduos saudáveis, mas sim em doentes, nos quais a capacidade de suportar agressões está reduzida, atenção especial deve ser posta no controlo destas preparações. Daí, que o conhecimento da composição electrolítica das soluções parenterais, seja um aspecto relevante e a ter em atenção, que é realçado, no caso das soluções injectáveis, de grande volume. Uma vez que volumes consideráveis destas soluções são colocadas directamente em contacto com o tecido sanguíneo, e dado que da composição electrolítica depende a sua isotonicidade, o conhecimento da sua composição torna-se uma exigência. A este propósito refira-se que a isotonicidade, é uma característica fundamental para o equilíbrio de transferência de massas através das membranas semipermeáveis das células. Variações de pressão osmótica, provocadas pelas soluções injectadas, podem originar plasmólise ou crenagem dos eritrócitos, consoante o valor é respectivamente inferior ou superior à pressão osmótica, no seu interior.

Apesar da concentração em catiões e em aniões nos vários compartimentos, ser constante (154 mEq/L), em termos qualitativos, ela é diversa (Tabela 10.1.1.).

O catião potássio é o principal catião intracelular, existindo, no entanto, em todos os compartimentos. Variações, mesmo que ligeiras da sua concentração extracelular, podem originar situações graves.

Tabela 10.1.1.- Composição aproximada do sangue e dos compartimento intra e extracelelulares [2] (mEq).

	Sangue	Intraceleular	Extracelular
Na^+	142	144	10
K^+	5	4	155
Ca^{2+}	5	4	3
Mg^{2+}	2	2	35
Cl^-	103	106	3
HCO_3^-	27	29	10
PO_4^{3-}	2	2	100
SO_4^{2-}	2	2	100

A ingestão diária de potássio é de cerca de 50 a 150 mmoles, sendo a sua eliminação feita principalmente pelo rim (cerca de 80 a 90% da quantidade ingerida). Alterações dos valores da concentração deste ião, no soro, ocorrem em várias patologias, reflectindo-se, no entanto, no sistema neuromuscular e no miocárdio, podendo originar, neste último, arritmias, e mesmo, causar a morte, por paragem cardíaca [4].

A determinação de catião potássio, é usualmente executada por fotometria de emissão de chama. No entanto nos últimos anos, a utilização de técnicas potenciométricas, usando eléctrodos selectivos de iões, tem vindo a ser implementada, principalmente em sistemas automáticos de análise. Além destas, a utilização de técnicas radioquímicas e de espectrofotometria de absorção atómica, têm vindo a ser propostas e utilizadas [5].

As técnicas potenciométricas nos últimos anos, têm tido enorme expansão, provocada pelo melhoramento das características de funcionamento dos eléctrodos selectivos de iões, e também, devido à simplificidade de execução que estas permitem.

Como foi referido anteriormente (Capítulo 9), a evolução que os eléctrodos selectivos de catião potássio tiveram nos últimos anos, permite que, actualmente, se disponha de eléctrodos sensíveis deste ião, com boas características de funcionamento Uma vez que as técnicas potenciométricas permitem operar em intervalos de concentração bastante amplos, podem ser utilizadas sobre amostras, sem necessidade de grande preparação e serem pouco laboriosas, apresentam-se como uma alternativa às metodologias convencionais. A estas vantagens, acrescenta-se o facto de serem facilmente automatizáveis.

Contudo, os detectores potenciométricos, continuam a revelar os próprios problemas que decorrem do seu funcionamento, ou seja, a sua resposta ser uma função do logaritmo da actividade da espécie a que são sensíveis. Tal, manifesta-se sobretudo, nos erros inerentes à própria leitura executada no instrumento de medida, o que significa que, mesmo pequenos erros na apreciação do valor do potencial, originem erros elevados na avaliação do valor da actividade.

Se em muitas situações, erros da ordem dos 4% podem ser aceitáveis, muitas situações impõem que, as avaliações sejam efectuadas com menor margem de erro.

Como já foi salientado anteriormente (Capítulo 9), a associação de células em

série e em paralelo, são possibilidades que permitem minimizar este problema, que se revela de especial interesse, nomeadamente na potenciometria directa.

Neste capítulo apresenta-se a aplicação de transdutores supersensíveis selectivos de catião potássio, baseados na associação de membranas, em paralelo. O estudo efectuado, permitiu avaliar as vantagens da utilização destes transdutores, quando aplicados a amostras reais, nomeadamente em soluções parenterais. Paralelamente, utilizaram-se eléctrodos selectivos de ião, de forma a que os resultados fornecidos pelos dois tipos de detectores pudessem ser comparados. Os resultados obtidos por metodologia potenciométrica foram, por sua vez, comparados com os fornecidos pela metodologia usada como de referência.

As amostras utilizadas neste estudo, corresponderam a um conjunto de soluções parenterais disponíveis no mercado português, e de utilização frequente, correspondendo a diversas formulações, destinadas a serem utilizadas em alimentação parenteral, correcção de volume plasmático, bem como à protecção hepática.

10.2. Parte experimental

10.2.1. Aparelhagem e eléctrodos

Na realização das medidas de potencial e adição de reagentes, foram utilizados equipamentos, já apresentados anteriormente (Capítulo 2).

Também para selecção das diferentes unidades sensíveis de catião potássio, utilizou-se um comutador de canais de construção laboratorial e já referido (Capítulo 3).

Nos eléctrodos de referência utilizados, usou-se uma solução de NaCl 0,1 *M* no compartimento exterior.

Os transdutores supersensíveis selectivos (TSSI) e os eléctrodos selectivos (ESI), sensíveis de catião potássio, usados, eram de construção laboratorial, tendo a sua construção e avaliação sido referida no capítulo 9. O sistema sensor era constituído por 2% de valinomicina, 65,8% de Bis(2-etilhexil)sebacato, 0,2% de tetrakis(4-clorofenil)-borato. Como polímero de suporte foi usado PVC (33%).

Nas determinações efectuadas por fotometria de chama, utilizou-se um fotómetro de chama da marca PFP7.

10.2.2. Reagentes e soluções

As soluções padrão de potássio foram preparadas por diluição de uma solução padrão, obtida por dissolução de KCl, previamente seco em estufa durante 24 horas a 100 °C.

Na preparação das soluções de ajuste de força iónica, utilizou-se tris(hidroximetil)aminometano.

10.2.3. Metodologia usada como referência

Utilizou-se como metodologia de referência na determinação de potássio nas soluções parenterais a fotometria de chama [6, 7]. Nas condições experimentais utilizadas, verificou-se existir uma relação linear entre o sinal analítico e a concentração, até cerca de 5×10^{-4} *M*, pelo que as amostras eram diluídas entre 50 a 100 vezes, antes de se efectuarem as determinações, garantindo-se, desta forma, que os valores obtidos se encontravam na zona de resposta linear.

10.3. Resultados e sua discussão

Os resultados experimentais, obtidos na avaliação das características de funcionamento dos transdutores supersensíveis de catião potássio (Capítulo 9), demonstraram, que possuiam características adequadas a serem aplicadas no doseamento, por potenciometria directa, do catião potássio, em soluções parenterais.

Uma vez que as determinações foram realizadas por potenciometria directa, o estudo foi iniciado pela execução das calibrações prévias das TSSI e ESI, as quais, foram efectuadas, adicionando volumes crescentes de uma solução de KCl 0,1 *M*, a 25,00 cm^3 da solução de ajuste de força iónica (solução de tris(hidroximetil)aminometano). Como no estudo, se pretendia avaliar, comparativamente, os resultados fornecidos por TSSI e ESI, as calibrações foram executadas em paralelo, sobre os dois tipos de unidades.

Sobre cada amostra, efectuaram-se 5 determinações independentes por potenciometria e por metodologia, usada como referência. As determinações potenciométricas foram realizadas sobre tomas de 5,00 cm^3 de solução parenteral a que se adicionavam 25,00 cm^3 de uma solução de tris(hidroximetil)aminometano 0,1 *M*.

Entre conjuntos de determinações, foi avaliada a constância dos parâmetros obtidos na calibração dos dois conjuntos de eléctrodos, tendo-se verificado estarem de acordo com os resultados obtidos na avaliação das características, já anteriormente apresentados (Capítulo 9).

Os resultados obtidos pelas duas metodologias (a usada como referência e a potenciométrica) (Tabela 10.3.1.1.) evidenciam um bom acordo entre si (Figs 10.3.1. e 10.3.2.), apresentando, no entanto, os valores fornecidos pelos transdutores supersensíveis de potássio, uma maior precisão que os obtidos com eléctrodos selectivos de ião. No entanto, os desvios em relação à metodologia convencional, não ultrapassaram 2% para ambos os grupos de transdutores (TSSI e ESI).

O tempo de execução da metodologia potenciométrica, considerando o tempo necessário à medida e à preparação das amostras, é de cerca de 2 minutos. Cerca de metade deste, é devido ao tempo necessário para que ocorra a estabilização do potencial

do eléctrodo. Este tempo é consideravelmente inferior ao necessário, à execução do doseamento por fotometria de chama, no qual, o tempo necessário à preparação das amostras é de cerca de 15 minutos, e cerca de 1 minuto o tempo necessário à medida.

Tabela 10.3.1. - Resultados obtidos por fotometria de chama e por potenciometria usando eléctrodos selectivos na determinação de potássio em soluções parenterais (x 10^{-3} *M*)

Nome comercial	ESSI[a)]		ESI[a)]		Ref.[b)]
Esteramivite	21,8 ±0,4	(+1,9)	21,9 ±0,4	(+2,0)	21,4 ±0,4
Hepasteril B	14,3 ±0,1	(-0,7)	14,2 ±0,2	(-1,4)	14,4 ±0,3
Ionosteril	4,18±0,04	(-0,6)	4,25±0,06	(+0,9)	4,21 ±0,05
Ionosteril G	4,33±0,02	(+0,1)	4,37±0,05	(+1,2)	4,32 ±0,03
Ionosteril Lact	4,28±0,02	(-0,7)	4,39±0,06	(+1,9)	4,31±0,04

a) Os resultados são apresentados como a média e desvio padrão de um conjunto de 5 determinações independentes e entre parêntesis indica-se o valor do desvio relativo em relação aos valores fornecidos pela metodologia usada como referência

b) Média e desvio padrão de 5 determinações independentes

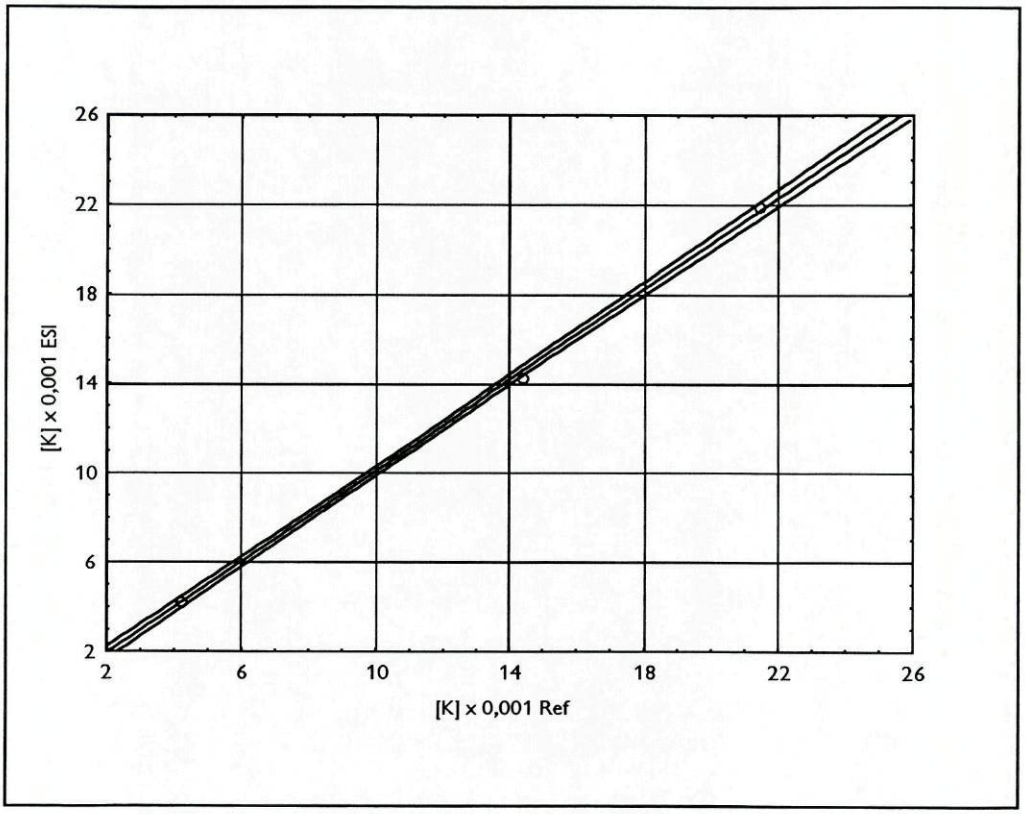


Figura 10.3.1. - Comparação dos resultados fornecidos pela metodologia potenciométrica usando ESI a metodologia usada como referência (Ref)(y = -0,0626 + 1,0161 x, r = 0,99982). Indicam-se também os intervalos de confiança para 95%.

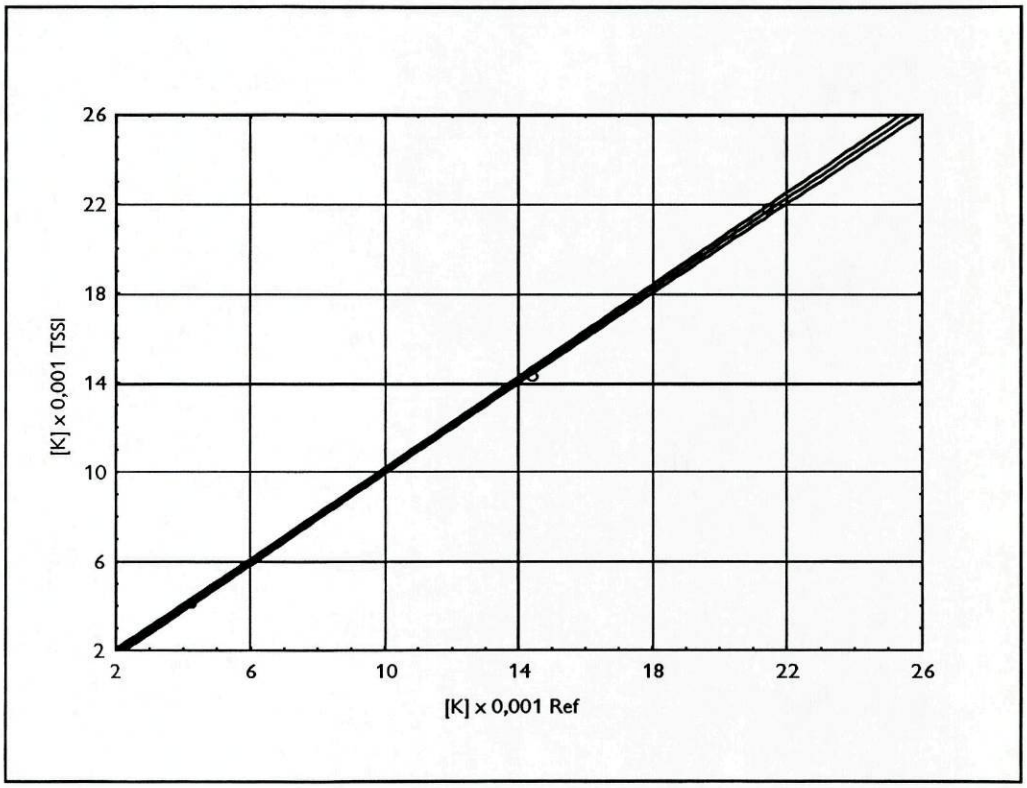


Figura 10.3.2. - Comparação dos resultados fornecidos pela metodologia potenciométrica usando TSSI a metodologia usada como referência (Ref). ($y = -0,1262 + 1,0181\ x$, $r = 0,99991$). Indicam-se também os intervalos de confiança para 95%.

10.4. Conclusões

O estudo realizado sobre a aplicação de transdutores supersensíveis de ião, na determinação de catião potássio em soluções de hemodiálise, por potenciometria directa, permitiu verificar ser possível obter com estes transdutores, resultados com maior precisão, que os fornecidos por eléctrodos selectivos de potássio, usando membranas baseadas no mesmo sistema sensor. Por outro lado, os resultados fornecidos pelos TSSI apresentam uma exactidão superior, relativamente os fornecidos por ESI, quando comparados com os obtidos pelo método usado, como referência.

A melhoria dos resultados verificada, é devida à maior sensibilidade destas unidades, que apresentam, por sua vez, características de selectividade e velocidade de resposta, idênticas aos eléctrodos selectivos de ião.

Uma vez que a determinação de potássio em soluções parenterais, exige grandes diluições prévias das amostras, quando executada pela metodologia usada como referência, e dado que as técnicas potenciométricas são de execução mais rápida e menos fastidiosas, constituem por isso, uma alternativa vantajosa.

A utilização de unidades supersensíveis de ião, mostrou ser idêntica à dos electrodos selectivos de iões, sendo apenas necessário associar, a cada uma das unidades, um dispositivo somador de potenciais, como já foi referido no capítulo 9.

Por último, é de referir, que a metodologia estudada e os detectores ensaiados, podem ser fàcilmente adaptados a sistemas analíticos manuais ou automáticos, o que pode traduzir uma simplificação da determinação de catião potássio, ao mesmo tempo que é possível obter resultados de boa qualidade, sendo a sua aplicação de sugerir, em laboratórios de rotina.

10.5. Bibliografia

1. Trissel, L.A., ***Handbook of Injectable Drugs***, American Society of Hospital Pharmacistsm Whashington DC (1986)
2. Groves, M.J., ***Parenteral Technology Manual***, Interpharm Presss, Chicago (1989)
3. Prista, L.N., Alves, A.C. e Morgado, R.M.R., ***Tecnologia Farmacêutica e Farmácia Galénica***, 3ªEd, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1990)
4. Todd, Sandord, Davidson, ***Clinical Diagnosis and Manegement***, 17ª Ed., W.B.Saunders Company, Filadélfia (1984)
5. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C. e Roque da Silva, A.M., ***Rev. Port. Farm.,41***, 2 (1991)
6. ***Farmacopeia Portuguesa, V***, V.6.16. (1986)
7. ***The Pharmacopeia of the United States***, 18th Revision, 954 (1973)

CAPÍTULO 11

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE ANIÃO NITRATO

CAPÍTULO 11

TRANSDUTOR SUPERSENSÍVEL DE ANIÃO NITRATO

II.1. Introdução

Os primeiros eléctrodos selectivos de ião nitrato, utilizavam membranas líquidas adsorvidas em suportes porosos. Como sensor, eram utilizados, usualmente, sais de amónio quaternário, complexos de ferro ou níquel, e ainda sais de fosfónio quaternário [1-3]. Estes eléctrodos, foram grandemente divulgados, tendo mesmo sido produzidos, comercialmente, por várias firmas.

O aparecimento do ESI de nitrato, permitiu simplificar as determinações desse ião, sendo referida a sua aplicação nas mais diversas matrizes . Mais recentemente, a sua aplicação foi alargada a sistemas de análise por injecção em fluxo [4-10].

Vários sistemas sensores têm vindo a ser propostos. Entre eles, o nitrato de tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)níquel(II) em p-nitrocumeno [11] utilizado pela Orion (modelo 92-0702) e o tridodecilhexadecilamónio em nitrooctilfeniléter [12] usado pela Corning (modelo 476134), são exemplos dos mais utilizados.

Os primeiros ESI de nitrato, apresentavam alguns problemas em termos de características de funcionamento e de operação, à semelhança do que ocorria com outros eléctrodos sensíveis a outras espécies. Com a introdução da imobilização, em matrizes poliméricas [13-14], foi possível melhorar as características mecânicas destes eléctrodos, tendo esta técnica sido aplicada a outros sistemas sensores de nitrato, baseados em compostos de amónio quaternário [15]

Nos finais dos anos 70, o nitrato de tetraoctilamónio em dibutilftalato [15] e o tris(4,4'-difenil-2,2'-dipiridina)níquel(II) [16] foram propostos como sensores de nitrato, juntando-se assim ao grupo dos sensores desse anião.

À semelhança do que ocorreu com outros eléctrodos, o processo inicialmente utilizado na construção dos eléctrodos selectivos de nitrato, era com solução de referência interna. Com o aparecimento de novas técnicas de construção, torna-se possível a sua simplificação, sendo de referir a este propósito a utilização de fios recobertos [17] e outros suportes metálicos [18], bem como o uso de suportes, baseados em resinas epoxídicas misturadas com grafite [19].

Apesar das vantagens que a determinação potenciométrica de anião nitrato apresenta, comparativamente a outras técnicas analíticas, nomeadamente às fotométricas, surgem, no entanto, alguns problemas na sua aplicação em algumas matrizes, nomeadamente naquelas, em que a concentração desse anião se aproxima do limite inferior de resposta linear.

No sentido de alargar a aplicabilidade do ESI sensível a anião nitrato, desenvolveu-se uma montagem baseada na utilização de várias membranas sensoras, que, à semelhança do que foi apresentado para o transdutores supersensíveis selectivos de cálcio e potássio (Capítulos 7 e 9), permitisse aumentar a sua sensibilidade, tanto na zona de resposta linear, como na não linear. Com esta recurso, pretendia-se minorar os erros associados à utilização deste eléctrodo em determinações analíticas, principalmente nos casos em que a concentração de nitrato tem valores reduzidos.

No trabalho realizado, construiram-se transdutores supersensíveis e eléctrodos selectivos, de nitrato, tendo-se utilizado, como sistema sensor, tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)níquel(II) em p-nitrocumeno. A imobilização foi feita em PVC.

A técnica de construção utilizada, sem solução de referência interna, era semelhante à proposta por Lima e Machado para ESI [19], tendo sido adaptada, no sentido de permitir a instalação de duas membranas , de forma idêntica ao utilizado no caso dos transdutores supersensíveis de cálcio e potássio, anteriormente apresentados (Capítulos 7 e 9).

II.2 Parte experimental

II.2.1. Aparelhagem e eléctrodos

O equipamento de medida utilizado, assim como os de adição de soluções e sistemas automáticos de avaliação, das características de funcionamento dos eléctrodos, foi já referido anteriormente (Capítulo 2) .

No sentido de avaliar, comparativamente, as características de funcionamento das unidades supersensíveis construídas e dos ESIs de nitrato, nomeadamente, na avaliação das características de resposta ao ião principal e a interferentes, bem como a avaliação da interferência do protão, usou-se uma montagem automática que permitia realizar o estudo, em simultâneo, sobre os dois tipos de eléctrodos, usando as mesmas condições químicas. Também neste estudo, no sentido se tornar possível a selecção das diferentes unidades, foi incorporado um comutador de canais, anteriormente apresentado (Capítulo 3).

No compartimento externo dos eléctrodos de referência utilizados, usou-se uma solução de Na_2SO_4 0,033 *M*. No estudo da interferência do protão usaram-se eléctrodos sensíveis de protão, também já anteriormente referidos (Capítulo 2).

II.2.2. Reagentes e soluções

Na preparação das membranas, usou-se, como sensor, tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)níquel(II), como solvente mediador p-nitrocumeno, e PVC como polímero de imobilização.

Nos ensaios realizados com ajuste da força iónica, utilizou-se uma solução de Na_2SO_4 0,033 *M*.

II.3. Resultados e sua discussão

II.3.1. Construção das unidades supersensíveis

A construção das unidades de sensibilidade simples foi feita, usando um contacto sólido, seguindo de perto o proposto por Lima e Machado [19]. Este processo foi adaptado no caso da construção das unidades supersensíveis [20], de forma que fosse possível instalar duas membranas sensoras. A sequência de operações foi a mesma, que a utilizada no caso da construção dos transdutores supersensíveis de cálcio e potássio (Capítulo 7 - Fig 7.3.1.1.).

A aplicação das membranas sensoras, foi feita, gotejando, na cavidade existente na extremidade do corpo do eléctrodo, uma solução da membrana sensora, constituída por 2% de tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)níquel(II), 33% de p-nitrocumeno e 35% de PVC. Como solvente do PVC utilizou-se tetrahidrofurano. Após cada aplicação, teve-se o cuidado de deixar evaporar a maioria do solvente, antes de efectuar novas aplicações, o que era avaliado pelo aspecto opalescente que apresenta a membrana, nessa fase. Após se garantir uma espessura de membrana de cerca de 1 mm, a operação era dada como concluída. Seguidamente, os eléctrodos eram deixados em repouso, à temperatura ambiente, até evaporação completa do tetrahidrofurano, o que ocorria em cerca de 24 horas

Finalmente, os transdutores eram mergulhados numa solução de KNO_3 0,01 M durante cerca de 24 horas, de forma a efectuar o seu condicionamento.

II.3.2. Avaliação das características de funcionamento

Para avaliar as características de funcionamentos dos transdutores construídos, usaram-se metodologias, referidas anteriormente (Capítulo 2), tendo-se avaliado sobre os dois tipos de unidades construídas (TSSI e ESI), os parâmetros da curva de calibração, a estabilidade de potencial ao longo do tempo, os limites inferiores de resposta linear e de detecção, a velocidade de resposta e a interferência do protão e de alguns aniões.

O estudo da sensibilidade do sensor desenvolvido, foi feito, efectuando calibrações repetidas, sem ajuste de força iónica, a que foram adicionados volumes, progressivamente crescentes, de uma solução de anião nitrato (Fig 11.3.2.1.).

Estudou-se, também a interferência de alguns aniões pelo método das soluções separadas. Os resultados (Tabela 11.3.3.1.) indicaram haver similaridade dos valores obtidos, com os dois tipos de unidades.

A avaliação da influência do pH foi realizada, efectuando adições de ácido a soluções alcalinizadas do ião principal (com NaOH 0,1 *M*), tendo-se observado que, existe um patamar operacional entre 2 e 11 unidades de pH. Para a realização destas avaliações, o eléctrodo sensível ao protão foi calibrado, inicialmente, tendo-se, seguidamente, executado adição de uma solução de ácido sulfúrico (1 *M*) (Fig 11.3.2.2.).

Estudou-se também a interferência de alguns aniões. Os resultados obtidos demonstraram que, dos coeficientes de selectividade potenciométricos fornecidos pelos transdutores supersensíveis eram comparáveis aos apresentados pelos ESI (Tabela 11.3.2.2.).

O tempo de vida das unidades contruídas (TSSI e ESI) foi superior ao período, durante o qual foram ensaiadas e utilizadas (> 4 meses).

Também se verificou que apesar do aumento de sensibilidade que é possível obter, usando TSSI, não se origina um aumento do ruído, apresentando os TSSI uma estabilidade de potenciais semelhante aos ESI. Este facto, é devido a que, o aumento da sensibilidade, é obtido à custa da soma dos potenciais, fornecidos pelas duas membranas que operam, independentemente.

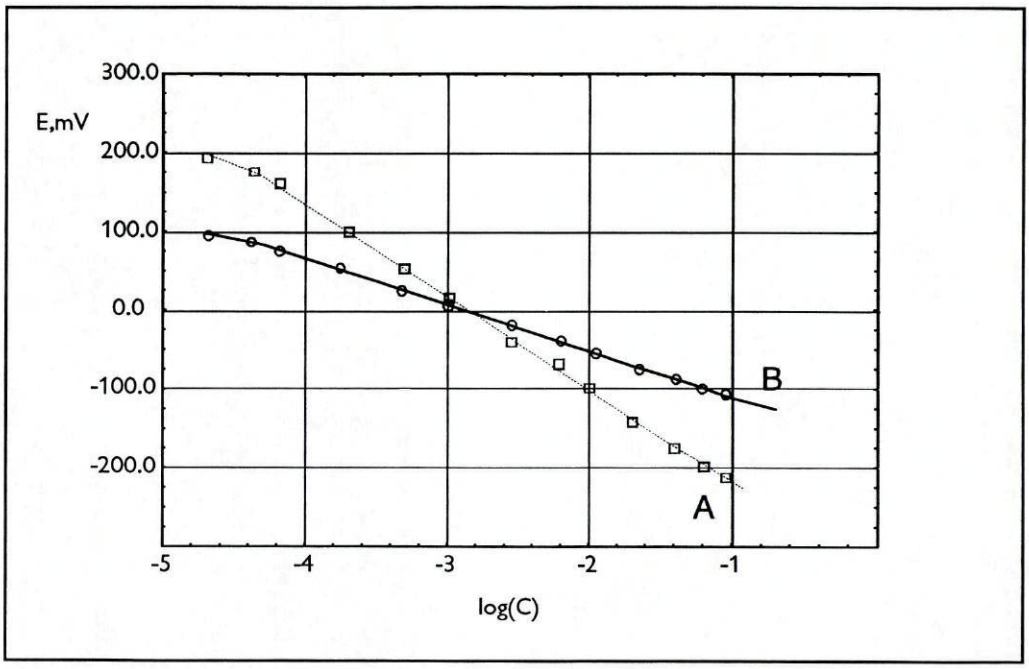


Figura 11.3.2.1. - Curvas de resposta características dos TSSI (A) e ESI (B), sensíveis a nitrato

Tabela 11.3.2.1. - Características de funcionamento dos transdutores selectivos de anião nitrato

	ESI	TSSI
Limite inferior de resposta linear (*M*)	8×10^{-5}	8×10^{-5}
Limite prático de detecção (*M*)	1×10^{-5}	7×10^{-6}
Declive (mV/logC)	-57,0±0,4	-118,3±0,5
Estabilidade ($mV.d^{-1}$)[a]	±1,0	±1,3
Velocidade de resposta (s)		
10^{-4} a 10^{-3} *M*	32	35
10^{-3} a 10^{-2} *M*	37	37
Intervalo operacional de pH		
($[NO_3^-]$= 0,01 *M*)	2 - 12	2 - 12

[a] Na zona de resposta linear

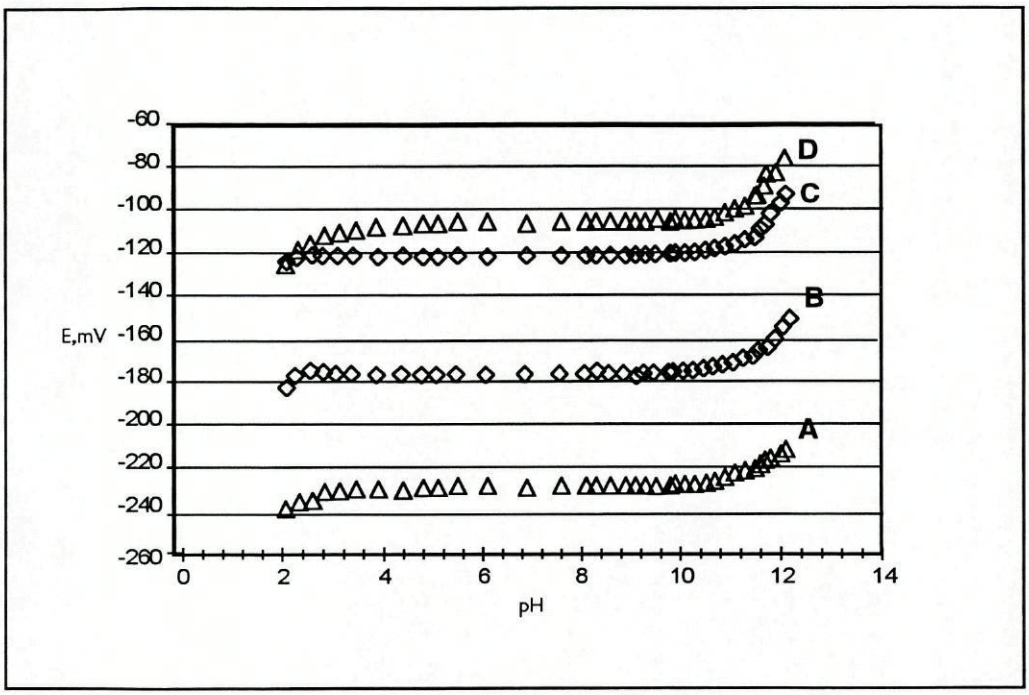


Figura 11.3.2.2.- Diagrama de interferência do protão nos ESI e TSSI, sensíveis a nitrato
A - TSSI, $[NO_3^-] = 1 \times 10^{-2}$ *M*; B - ESI $[NO_3^-] = 1 \times 10^{-2}$ *M*;
C - ESI, $[NO_3^-] = 1 \times 10^{-3}$ *M*; D - TSSI $[NO_3^-] = 1 \times 10^{-3}$ *M*.

Tabela 11.3.2.2. - Valores de coeficientes de selectividade potenciométricos (log K^{pot}) dos ESI e TSSI sensíveis a nitrato, para alguns aniões (método das soluções separadas).

Anião	ESI	TSSI
SO_4^{2-}	-2,95	-2,80
NO_2^-	-0,79	-0,87
Cl^-	-1,25	-1,30

A avaliação da estabilidade dos potenciais, foi efectuada, comparando os valores fornecidos pelos TSSI e ESI em calibrações sucessivas, efectuadas ao longo de um dia de trabalho. Os valores obtidos são semelhantes para os dois tipos de unidades, apresentando no entanto os ESI valores ligeiramente inferiores (maior estabilidade) comparativamente aos TSSI. No entanto, esta estabilidade dos potenciais, só se verificava depois das unidades serem condicionadas durante aproximadamente 3 dias numa solução de KNO_3 10^{-2} *M*. Este período corresponde ao tempo necessário para que se dê a hidratação da membrana, e estabilização do potencial da referência interna.

II.4. Conclusões

Os resultados obtidos no estudo dos dois tipos de detectores potenciométricos sensíveis a anião nitrato, uma vez que estes foram estabelecidos em paralelo, para transdutores supersensíveis selectivos e eléctrodos selectivos, demonstraram que os TSSI apresentarem melhores características de funcionamento, nomeadamente em termos de declive da curva de resposta.

O processo de construção, utilizado nos transdutores supersensíveis, segue de perto, o utilizado nos ESI e não requer alterações substanciais tanto em termos do processo de construção como de materiais, sendo, por isso, de simples realização. Isto, permite também, à semelhança do que ocorre com o ESI, obter unidades supersensíveis com boas características mecânicas.

Como em outros transdutores supersensíveis já apresentados (Capítulos 7 e 9), estes eléctrodos necessitam, para o seu funcionamento, de um circuito somador de potenciais, fornecidos pelas diferentes membranas, pelo que se torna-se necessário a sua construção. No entanto, como já foi referido anteriormente (Capítulo 6), tal não é problemático, uma vez que é exequível na maioria dos laboratórios, e utiliza componentes correntes, do mercado.

Apesar do eléctrodo selectivo de anião nitrato apresentar razoáveis características de funcionamento, apresenta, no entanto, limitações operacionais, em diversas matrizes, em que a concentração se aproxima do limite inferior de resposta linear. Desta forma, torna-se possível aumentar a sua capacidade analítica, podendo ser utilizado num maior número de matrizes.

Se bem que neste estudo, se tenham desenvolvido TSSI, usando duas membranas sensoras, é previsível, no entanto, a possibilidade de utilização de um número superior, sendo, para isso, apenas necessário, introduzir pequenas alterações no processo de construção, e utilizar um maior número de circuitos somadores.

A utilização destas unidades não apresentou problemas adicionais, sendo a sua operação em tudo semelhante aos ESI. A sua associação ao equipamento corrente de laboratório, é também, em tudo, idêntica.

1.5. Bibliografia

1. Oien, A. e Selmer-Olsen, A.R., ***Analyst, 94***, 888 (1969)
2. Milham, P.J., Awad, A.S., Pull, R.E. e Bull, J.H., ***Analyst, 95***, 751 (1970)
3. Bound, G.P., J., ***Sci. Fd Agric, 28***, 501 (1977)
4. Ruzicka, J., Hansen, E.H. e Zagatto, E.A., ***Anal. Chim. Acta, 88***, 1 (1977)
5. Ruzicka, J., Hansen, E.H. e Ghose, A.K., ***Analyst, 102***, 705 (1977)
6. Ruzicka, J., Hansen, E.H., Ghose, E.H. e Krug, F.J., ***Analyst, 102***, 714 (1977)
7. Gine, M.F., Bergamin, H., Zagatto, E.A.G. e Reis, B.F., ***Anal. Chim. Acta, 114***, 191 (1980)
8. Madsen, B.C., ***Anal. Chim. Acta, 124***, 437 (1981)
9. Van Staden, J.F., ***Anal. Chim. Acta, 138***, 403 (1982)
10. Ruzicka, J., Hansen, E.H. e Zagatto, E.A., ***Anal. Chim. Acta, 88***, 1 (1977)
11. Hulanicki, A., Lewandowski, R. e Maj, M., ***Anal. Chim. Acta, 69***, 409 (1974)
12. Hiiro, K., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Talanta, 22***, 918 (1975)
13. Moody, G.J., Oke, R.B. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 95***, 910 (1970)
14. Davies, J.E.W., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., ***Analyst, 97***, 87 (1972)
15. Nielsen, H.J. e Hansen, E.H., ***Anal. Chim. Acta, 85***, 1 (1976)
16. Hwang, T.L. e Cheng, H.S., ***Anal. Chim. Acta, 106***, 341 (1979)
17. Cattrall, R.W. e Freiser, H., ***Anal. Chem., 43***, 1905 (1971)
18. Hulanicki, A., Maj-Zurawska, M. e Lewandowski, R., ***Anal. Chim. Acta, 98***, 151 (1978)
19. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, ***Analyst, 111***, 799 (1986)
20. Lapa, R.A:S., Lima , J.L.F.C e Reis, M.S.H., ***Il Fármaco, 48***, 1605 (1993)

CAPÍTULO 12

DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS NATURAIS POR POTENCIOMETRIA DIRECTA USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE IÃO

CAPÍTULO 12

DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS NATURAIS POR POTENCIOMETRIA DIRECTA USANDO TRANSDUTORES SUPERSENSÍVEIS DE IÃO

12.1. Introdução

A determinação de anião nitrato em águas naturais, tem vindo a ser alvo do trabalho de muitos grupos, principalmente no sentido de simplificar as metodologias normalmente utilizadas, uma vez que, a determinação desse anião em águas, é uma das variáveis indicadoras dos níveis de poluição, por decomposição da matéria orgânica, ou a partir dos fertilizantes que o contêm [1]. A sua presença em águas naturais, tem interesse toxicológico, sendo também indicadora de fontes de poluição.

Convencionalmente, a determinação de anião nitrato, é executada por espectrofotometria de UV/visível, recorrendo-se a compostos orgânicos, que são oxidados ou nitrados de forma a produzirem espécies coloridas. Outras metodologias utilizam a redução do anião nitrato a nitrito, ou mesmo até amónia, sendo então, determinado, nessa forma [2-6] .

Os métodos convencionais apresentam no entanto várias desvantagens

amplamente referenciadas, sendo de referir o tempo necessário para a sua realização e a variabilidade analítica que produzem.

Desde os anos 70 que os eléctrodos selectivos de anião nitrato têm vindo a ser alvo de atenção de vários grupos, o que tem provocado o aparecimento de grande número de trabalhos dedicados à aplicação de ESI, na determinação deste anião.

Um ponto comum, na maioria dos trabalhos, refere-se à dificuldade que surge, no doseamento de anião nitrato em águas naturais, nas quais, a concentração deste anião, muitas vezes se situa, na zona de resposta linear do eléctrodo, o que origina desvios, que podem ser apreciáveis na sua valoração.

No sentido de minimizar os erros cometidos na determinação deste anião, várias sugestões têm vindo a ser propostas, tanto baseadas na utilização de ajustadores de força iónica que tendam a minimiza o efeitos dos interferentes.

No sentido de melhorar as capacidades analíticas dos ESIs nas zonas de resposta linear, o recurso à soma dos potenciais fornecidos por várias membranas sensoras, é uma possibilidade que foi implementada, conforme foi anteriormente referido (Capítulo 11).

Assim, desenvolveram-se transdutores supersensíveis selectivos de anião nitrato, no sentido de ser possível obter um aumento de sensibilidade, comparativamente aos ESI, baseada na utilização de múltiplas unidades sensoras, montadas sobre uma mesma base. Esta montagem, constitui, assim, um transdutor, com características de utilização, em tudo idênticas às unidades de sensibilidade simples, tendo-se recorrido a um circuito somador de potenciais, de forma a permitir um aumento do declive de resposta, em relação às unidades simples de um factor dependente do número de membranas utilizadas, sem dependência de factores dependentes de uma amplificação eléctrica. Desta forma, torna-se possível manter características, como é o caso da selectividade, aumentando o valor da sensibilidade.

A aplicação destes transdutores na determinação de anião nitrato em águas naturais revela-se de sobremaneira interessante, uma vez que, sendo as metodologias convencionais usadas no doseamento do anião nitrato, são bastante demoradas e fastidiosas.

No estudo que aqui se apresenta, avaliaram-se as vantagens da utilização de transdutores supersensíveis selectivos de nitrato, relativamente à utilização de eléctrodos selectivos de sensibilidade simples, tendo-se, para isso, avaliado, os resultados fornecidos pelos dois tipos de unidades e por metodologia convencional, na determinação de nitratos, em águas naturais.

12.2. Parte experimental

12.2.1 Aparelhagem e eléctrodos

Na realização de medidas de potencial e na adição de soluções, bem como nas montagens automáticas, utilizou-se aparelhagem, anteriormente referida (Capítulo 2).

Neste estudo, uma vez que foi executado sobre várias unidades em simultâneo (TSSI e ESI), utilizou-se, para a sua selecção, um comutador controlado por microcomputador de construção laboratorial e anteriormente apresentado (Capítulo 3).

Os eléctrodos de referência, utilizados, foram referidos no capítulo 2, tendo-se utilizado uma solução de Na_2SO_4 0,1 *M* no compartimento exterior.

12.2.2. Reagentes e soluções

Os procedimentos usados na preparação de todas as soluções foram os apresentados no capítulo 2.

Como ajustador de força iónica utilizou-se uma solução contendo $Pb(CH_3COO)_2$ 0,02 *M*, PbO 0,01 *M*, CH_3COOK 0,02 *M*, NH_2SO_3H 0,01 *M* . Após dissolução completa de todos os constituintes, que decorre em cerca de 12 horas, a solução foi filtrada, tendo-se no final ajustado o pH a 6,8 unidades [7]. Esta solução, desempenha, em simultâneo, o papel de floculante de matéria orgânica, precipitante de cloreto e bicarbonato (interferentes dos eléctrodos utilizados), eliminador de nitritos e também ajustadora de força iónica.

As soluções padrão de nitrato foram preparadas a partir de KNO_3, previamente seco em estufa, tendo sido conservadas, entre utilizações a 4°C.

12.2.3. Metodologia usadas como referência

A metodologia usada como referência, na determinação de nitratos em águas, foi a sugerida pelo ASTM (American Society for Testing and Materials) [8], baseada na espectrofotometria de absorção molecular, segundo a qual o ião nitrato reage com a brucina em meio ácido e, medindo-se, espectrofotometricamente, a coloração amarela resultante a 410 nm. O desenvolvimento de côr apenas segue de perto a equação de Lambert-Beer.

12.3. Resultados e sua discussão

12.3.1. Traçado das curvas de calibração

Uma vez que se pretendia efectuar, em paralelo, o estudo comparativo com TSSI e ESI, avaliou-se, numa primeira fase, a resposta dos eléctrodos, efectuando calibrações sucessivas, usando ajustador de força iónica. As demais características de funcionamento dos transdutores, foram apresentadas anteriormente (Capítulo 11).

A estabilidade de potenciais apresentada pelos dois tipos de eléctrodos ao longo de um dia de trabalho, indicou ser necessário executar, uma única calibração, antes do ensaio de um conjunto de amostras. Assim, ao longo dos doseamentos por potenciometria directa, efectuou-se uma calibração antes de executar as determinações sobre conjuntos de amostras. Uma curva de calibração típica dos dois tipos de eléctrodos utilizados, é apresentada na Fig 12.3.1.1..

Na definição do limite de detecção e do limite inferior de resposta linear, usaram-se os critérios sugeridos pela IUPAC [9] .

12.3.2. Determinação do anião nitrato em águas naturais

A determinação de nitrato em águas naturais, foi feita, executando 5 determinações independentes sobre cada amostra, tendo-se usado 20 cm^3 de água a que se adicionavam 20 cm^3 de ajustador de força iónica. O mesmo número de determinações foi efectuado, no caso da metodologia, usada como referência.

Os resultados fornecidos pelos transdutores supersensíveis e pelos eléctrodos selectivos, sensíveis a nitrato, foram comparados com os obtidos pelo método de referência. Como se pode verificar (Tabela 12.3.1.1.), os resultados obtidos por metodologia potenciométrica, apresentam razoável concordância com os fornecidos pela metodologia, usada como referência (Figs 13.3.2.1. e 13.3.2.2.). Observa-se, contudo,

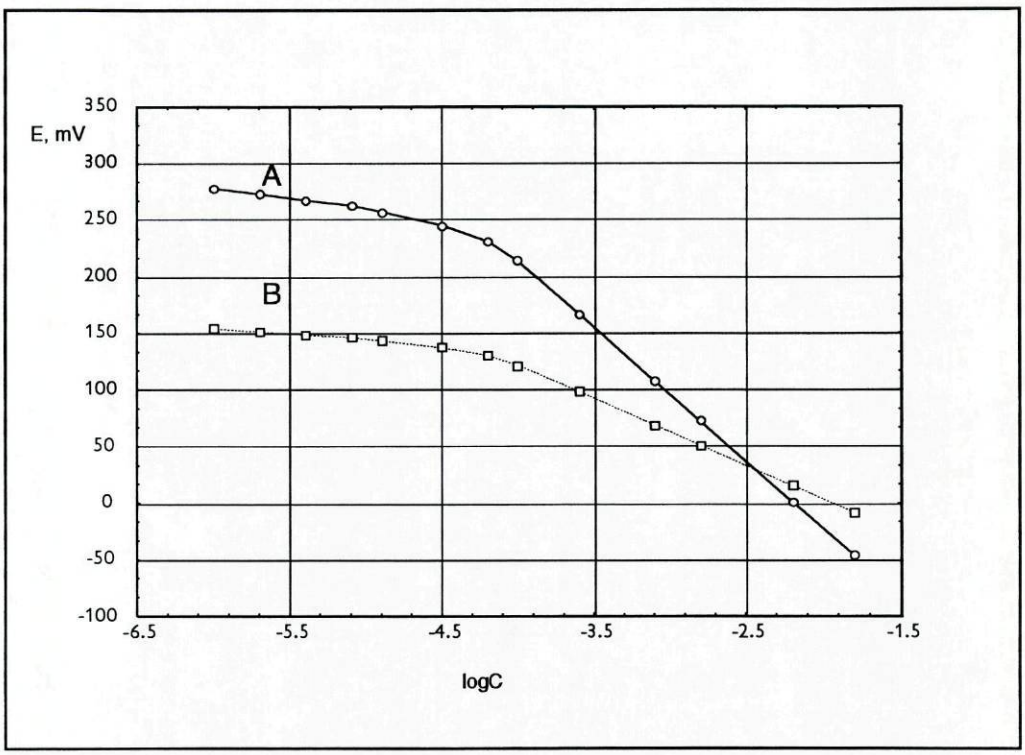


Figura 13.3.1.1. - Aspecto das curvas de calibração dos TSSI (A) e ESI (B), obtidas, usando-se ajustador de força iónica.

que os resultados obtidos usados TSSI apresentam menores valores de desvio padrão relativamente aos obtidos com ESI.

É de realçar que na zona de resposta não-linear, os valores do desvio relativo, relativamente aos valores obtidos por métodologia usada, como referência, fornecidos pelos ESI, são também mais elevados que os fornecidos pelos TSSI.

Tabela 13.3.2.1. - Resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando ESI, TSSI e através da metodologia usada como referência. Os valores são expressos como média e desvio padrão do valor da concentração, apresentando-se o desvio relativo (DR) em relação à metodologia usada como referência

	TSSI			ESI			Ref. [a]	
Amostra	$[NO_3^-]$	mg/L	DR	$[NO_3^-]$	mg/L	DR	$[NO_3^-]$	mg/L
1	$6,0 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$	3,7	1,4%	$6,1 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,8	3,0%	$5,9 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,7
2	$7,3 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,5	2,3%	$7,5 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,7	5,7%	$7,1 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,4
3	$4,7 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$	2,9	1,4%	$4,8 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-6}$	3,0	5,0%	$4,6 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	2,9
4	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,2	1,4%	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,3	2,3%	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,1
5	$5,0 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$	3,1	1,6%	$5,2 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	3,2	6,5%	$4,9 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-6}$	3,1
6	$2,5 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	15,3	0,66%	$2,5 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	15,3	0,88%	$2,5 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-5}$	15,2
7	$1,8 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	11,0	0,92%	$1,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	11,1	1,5%	$1,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	10,9
8	$1,3 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,8	0,39%	$1,3 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	8,0	2,9%	$1,3 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10$-5	7,8
9	$1,5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	9,3	1,1%	$1,5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	9,3	1,3%	$1,5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	9,2
10	$6,5 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,0	2,6%	$6,7 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,1	6,2%	$6,3 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,9
11	$6,1 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,8	-2,6%	$6,2 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,8	-2,2%	$6,3 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	3,9
12	$1,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	11,3	0,89%	$1,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	11,4	1,8%	$1,8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	11,2
13	$6,3 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$	39,0	-0,76%	6,3 x 10-4 $\pm 6 \times 10^{-5}$	39,1	-0,40%	$6,3 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$	39,3
14	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,1	1,4%	$1,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,3	4,2%	$1,1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	7,0
15	$6,9 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	4,3	0,0%	$7,2 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-6}$	4,5	4,3%	$6,9 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-6}$	4,3
16	$2,2 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	13,3	0,76%	2,2 x 10-4 $\pm 2 \times 10^{-5}$	13,3	0,99%	$2,1 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	13,2

[a] - Metodologia usada como referência

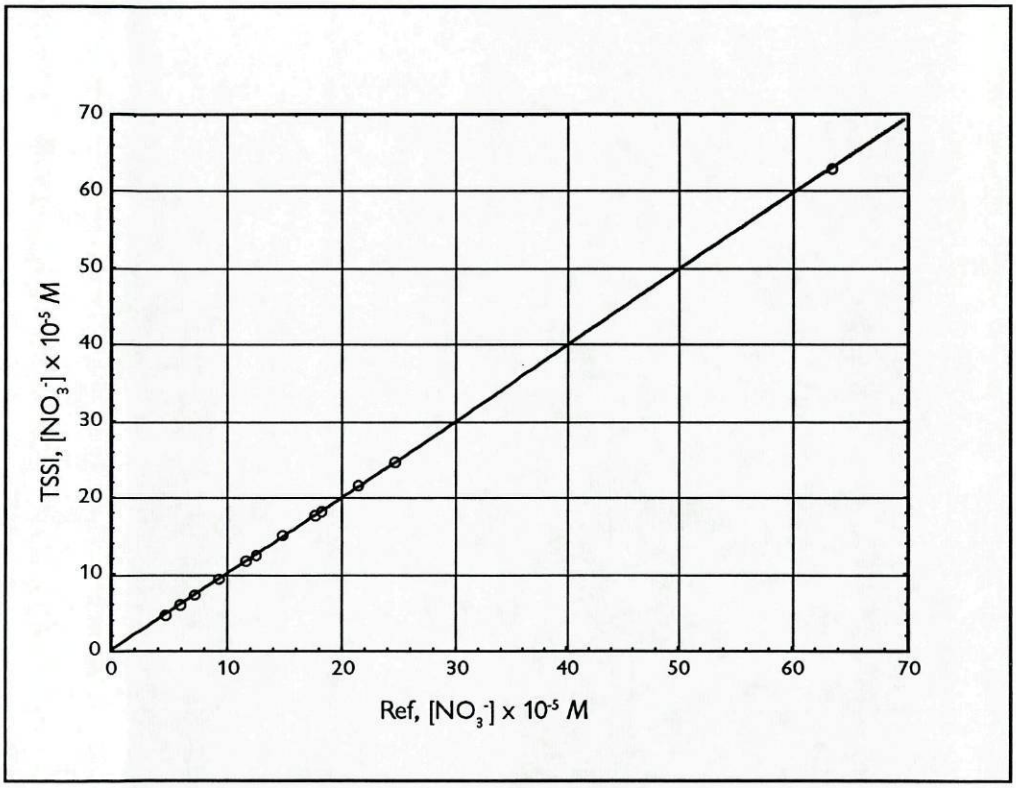


Figura 13.3.2.1. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando TSSI com os fornecidos por metodologia usada como referência ($y = 0,0651 + 0,9972\ x$, $r = 0,99995$).

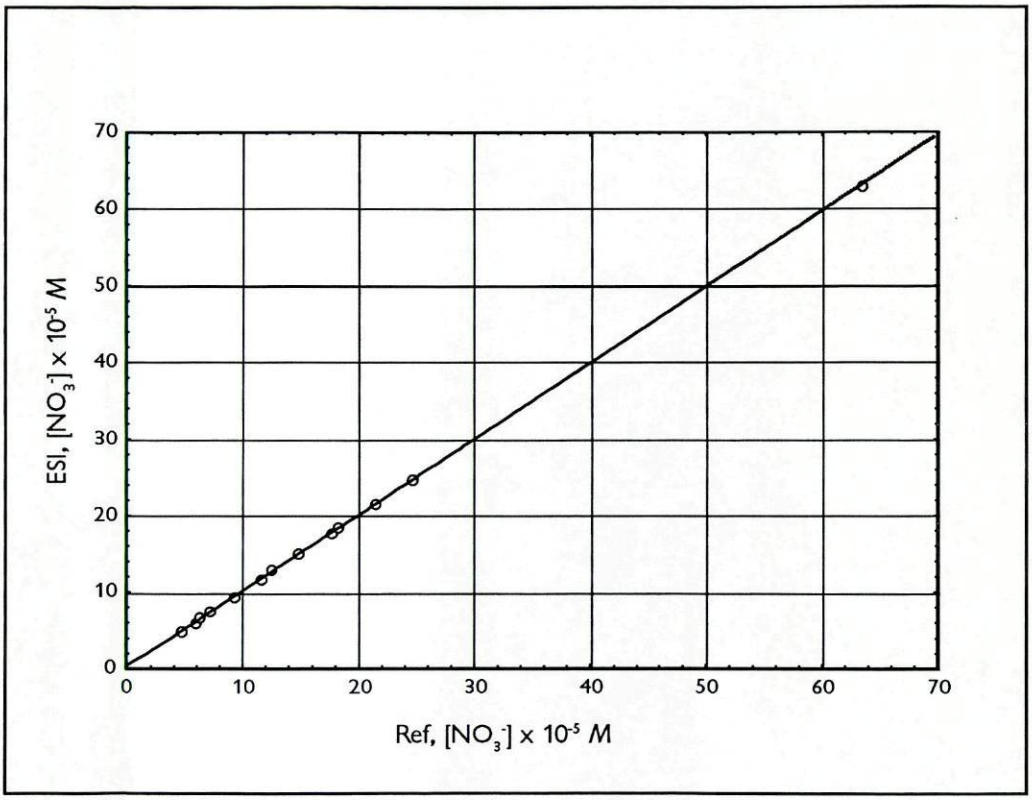


Figura 13.3.2.2. - Comparação dos resultados obtidos por metodologia potenciométrica usando ESI com os fornecidos por metodologia usada como referência ($y = 0,0342 + 0,9934\ x$, $r = 0,99977$).

12.4. Conclusões

Em face dos resultados obtidos, é de concluir, que a utilização de eléctrodos supersensíveis de ião nitrato, quando aplicado ao doseamento desse ião em águas naturais, constitui uma alternativa à utilização de unidades de sensibilidade simples (ESI). É de realçar, que o acréscimo de precisão que é possível obter com os TSSI, é só por sí justificativo da sua aplicação, em deterimento dos eléctrodos de sensibilidade simples. A este propósito, refira-se que principalmente na zona de resposta linear, se bem que ultrapasse 1%, valor não ultrapassado na zona de resposta linear, as unidades supersensíveis fornecem valores de desvio padrão inferior que os ESI.

Uma vez que a metodologia potenciométrica fornece resultados mais exactos, relativamente aos obtidos pela metodologia, usada como de referência, e é de execução menos demorada, pode constituir uma alternativa na determinação de nitrato, em águas naturais.

Também, comparativamente a outros transdutores supersensíveis, construídos, (capítulo 7 e 9), a sua operação não apresenta dificuldades adicionais, e a sua instalação não exige equipamento suplementar.

Sendo a determinação de anião nitrato em águas naturais uma operação executada por rotina, em muitos laboratórios, e permitindo os TSSI um acréscimo de sensibilidade relativamente aos ESI, a combinação destes factores com as conhecidas vantagens das técnicas potenciométricas, a sua utilização apresenta-se por isso como uma alternativa vantajosa, e que pode representar uma simplificação da determinação desse ião.

12.5. Bibliografia

1. Meredith, W.D., ***Int. Env. Safety, 25***, 25 (1980)
2. Hioki, A., Watanabe, T., Terajima, K., Fudagawa, N., Kubota, M. e Kawase, A., ***Anal. Scie., 6***, 757 (1990)
3. Sarritzu, G., Noce, T. e Liberatori, A., ***Not. Met. Anal. Acque, 3***, 39 (1983)
4. Milham, P.J., Award, A.S., Paull, R.E. e Bull, J.H., ***Analyst, 95***, 751 (1970)
5. Bashir, W.A. e Flamerz, S., ***Talanta, 28***, 697 (1981)
6. Pauer, J.J., Vliet, H.R. e van Staden, J.F., ***Water SA, 16***, 105 (1990)
7. Mitrakas, M.G. e Alexiades, C. A., ***Mikrochim. Acta*** [Wien], ***1***, 7 (1990)
8. American Society for Testing and Materials - ***Annual Book of ASTM***, p. 459, Filadélfia (1979)
9. IUPAC, Analytical Chemistry Division of Analytical Nomemclature. Recommendations for Nomemclature of Ion-Selective Electrodes, ***Pure, Appl. Chem., 53***, 1913 (1981)

CAPÍTULO 13

LINEARIZADOR DE SINAIS ORIGINADOS POR DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS APLICADOS EM SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO

CAPÍTULO 13

LINEARIZADOR DE SINAIS ORIGINADOS POR DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS APLICADOS EM SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO

13. 1. Introdução

Os eléctrodos selectivos de iões apresentam várias vantagens, nomeadamente, ampla zona de resposta linear, com uma sensibilidade constante em amplo intervalo, e podem ser utilizados nas mais diversas amostras, quase independentemente das propriedades físicas. Por outro lado, apresentam características de selectividade para grande variedade de espécies químicas.

No entanto, o facto do sinal analítico fornecido pelos detectores potenciométricos, ser uma função linear do logarítmo da actividade do ião, a que são sensíveis, se em algumas situações permite a sua utilização num amplo intervalo de valores (como por exemplo na determinação do pH), noutras, esta característica torna-se uma desvantagem, nomeadamente, quando se pretende executar determinações

em amostras, em cuja concentração da espécie a determinar não difere, grandemente.

Por outro lado, a detecção potenciométrica aplicada a sistemas analíticos, baseados em fluxo contínuo, tem vindo a demonstrar permitir obviar o processo de calibração, e reduzir o tempo necessário à realização da medida [1-3]. Assim, se numa primeira fase, os arranjos em cascata[1, 2], em *wall-jet* [4, 5] e as cápsulas de fluxo [6,7] constituiram a forma de aplicação de detectores potenciométricos, em sistemas de fluxo. No sentido de desenvolver detectores potenciométricos melhor adaptados a este tipo de montagens, surgiram propostas de novas geometrias, que demonstraram ser mais adaptadas a este tipo de montagens [8, 9].

Com o aparecimento da aplicação das membranas sensoras, sobre suportes condutores, usualmente designados de "sem solução de referência interna" [10], tornou-se possível simplificar o processo de construção dos detectores potenciométricos. Nesta sequência, surgem os detectores potenciométricos tubulares [11-15] e em "sandwich" [16, 17], destinados a serem aplicados em sistemas de análise em fluxo.

Uma vez que as metodologias potenciométricas (excepto a titulação potenciométrica) não são destrutivas, torna possível desenvolver montagens em que os detectores potenciométricos são colocados em qualquer ponto da montagem FIA, o que, ao contrário do que acontecia, inicialmente, com a sua colocação, em "final de linha", veio permitir desenvolver novas montagens, como, por exemplo, as destinadas à execução de determinações multiparamétricas.

Se a utilização de detectores potenciométricos em sistemas de fluxo, demonstrou constituir uma situação, analiticamente vantajosa, mais uma vez, a dependência do potencial do eléctrodo indicador, do logarítmo da actividade da espécie em avaliação, origina a necessidade sistemática ao cálculo, e dificuldades de apreciação do sinais analíticos por parte do operador, sendo estes factos, motivo de desinteresse por parte de muitos utilizadores.

No sentido de ultrapassar este problema, várias soluções são possíveis, entre as quais a digitalização dos sinais analógicos, fornecidos pelos instrumentos de medida, e a associação de circuitos que executem a linearização do sinal fornecido pelos detectores potenciométricos [18], são possibilidades. Se bem que a conversão analógica/digital e o

processamento numérico, sejam de simples implementação, o recurso sistemático a montagens analíticas, que incorporem um computador e um circuito conversor analógico/ digital (DAC) não é, em algumas situações, económica, nem instrumentalmente atractivo. Por outro lado, exigindo as medidas potenciométricas, nomeadamente a potenciometria directa, que a medida dos potenciais seja efectuada com uma precisão mínima da ordem de 0,1 mV, implica que a resolução do conversor seja superior a 11 bit . Circuitos DAC com estas características, têm custos elevados e nem sempre são correntes no mercado. Isto significa que esta solução é dispendiosa e nem sempre é de simples implementação. A este propósito, refira-se, que um circuito com uma precisão de $\frac{1}{2^{13}}$V permite efectuar medidas com uma resolução de 0,12 mV, praticamente no limite exigido, à precisão das medidas potenciométricas. Apesar de existirem, comercialmente, circuitos com entrada de menor amplitude, esta, é no entanto, conseguida (na maioria dos casos) à custa da amplificação da tensão aplicada na entrada, para um intervalo de tensões da ordem de -1 a +1 ou -5 a +5 V, o que origina uma concomitante amplificação do ruído, associado ao sinal.

O recurso a circuitos linearizadores analógicos, constitui uma alternativa, que pode ser justificada por várias razões: reduz as necessidades de equipamento, nomeadamente, unidades digitais de aquisição de dados e circuitos de conversão analógico-digital, com as características adequadas a este tipo de medida, permite que as montagens analíticas não sofram modificações significativas, em termos de instalação e operação, relativamente às montagens que não incorporam, este tipo de dispositivos [18], evita a utilização de decimilivoltímetros, permitindo que os detectores potenciométricos lhe sejam directamente ligados, uma vez que o sinal linearizado obtido pode ser directamente apresentado ao experimentador, através de um simples registador.

Neste sentido, desenvolveu-se e avaliou-se um circuito linearizador de sinais, originados por detectores potenciométricos, aplicados a montagens de análise por injecção em fluxo (FIA).

Conjuntamente, construiu-se um circuito destinado a efectuar a medida de forma diferencial, com o objectivo de reduzir a dependência do sinal analítico do ruído associado,

ao deslocamento das soluções, o qual foi associado à montagem.

O circuito desenvolvido foi avaliado em termos de características de funcionamento, nomeadamente: função de transferência executada e ruído e estabilidade ao longo do tempo. Paralelamente, foi desenvolvida uma montagem, baseada na utilização de um conversor analógico/digital associado a um microcomputador, destinado a executar a linearização numérica. Esta, permitiu, ao longo do trabalho, simplificar o processo de calibração do circuito conversor analógico, e avaliar, em paralelo, os dois processos de linearização.

13. 2. Parte experimental

13. 2. 1. Materiais utilizados

Os amplificadores operacionais utilizados eram RCA ref. 3240B e 3130, apresentando, os primeiros, uma impedância de entrada superior a $10^{14}\ \Omega$.

As resistências utilizadas tinham uma tolerência de 1%, tendo sido seleccionadas de um mesmo lote. As resistências variáveis eram multivolta (lineares), e com tolerância de 5%. Os condensadores utilizados são de utilização corrente, e com tolerância de 5%.

O circuito conversor antilogarítmico, foi desenvolvido, tendo por base um circuito integrado (CI) da marca Intersil ref. 8049.

A instalação final do circuito foi feita em placa baquelite multipista e preperfurada, tendo-se, após a instalação dos componentes, retirado todas as pistas não utilizadas. Na fase de teste dos circuitos integrados, utilizou-se uma placa de ensaio (breadboard).

As ligações externas foram feitas, usando fichas BNC, e todos os condutores usados, externamente, tinham blindagem coaxial, tendo-se ligado todos os condutores de blindagem, às fichas e, estas, por sua vez, ao ponto de terra comum da montagem.

A fonte de alimentação utilizava um transformador simétrico com primário de 220 V e saída 24-0-24V, fornecendo corrente até 1 A. A ponte rectificadora permitia correntes até 2,5 A. Após passar por um filtro passa-baixo, a tensão era regulada através de circuitos integrados 7815 e 7915, garantindo-se uma flutuação da tensão, na saída inferior a 1%.

Os circuitos construídos (fonte de alimentação e circuito conversor) foram instalados numa caixas metálicas, tendo-se utilizado o painel frontal para a colocação das resistências variáveis, destinadas ao ajuste do circuito, e das fichas de ligação externas.

13. 2. 2. Funcionamento do circuito antilogarítmico utilizado

O circuito antilogarítmico utilizado, era de origem comercial. Apresenta uma configuração DIL (Dual In Line) com 16 contactos, e permite ser calibrado externamente, tanto em termos de base de conversão, como de amplitude do sinal de entrada [19]. O seu amplificador antilogarítmico permite saídas exponenciais de base ajustável, com uma amplitude de resposta de 10 mV a 10 V. A largura da banda de ruído típica é de 26 μV, para uma tensão de entrada de 0 V. A tensão de assimetria (offset) máxima é de 15 mV, com possibilidade de correcção externa.

Este circuito (Fig 13.2.2.1.) executa uma transformação antilogarítmica, do valor aplicado na entrada. Esta, é efectuada, tendo por base a criação de uma diferença de potencial entre os dois transístores (Q_1 e Q_2), que permite criar uma diferença de corrente entre os colectores dos dois transístores. As correntes podem ser calculadas a partir da tensão base-emissor (ΔV_{BE}), atendendo à equação básica de funcionamento do transístor, simplificada para tensões base-emissor, superiores a 100 mV, ou seja $I_C = I_S e^{\frac{qV_{BE}}{kT}}$.

A diferença de tensão é convertida numa diferença de corrente entre os colectores dos transístores Q_1 e Q_2, podendo a sua função de transferência ser expressa por:

$$\frac{I_{C_1}}{I_{C_2}} = 10^{\frac{qV_{BE}}{kT}} \qquad (13.2.2.1.)$$

sendo I_{c1} e I_{c2} as correntes dos colectores dos transístores Q_1 e Q_2,

Nesta montagem, a relação de corrente dos colectores dos dois transístores é dez vezes superior para incrementos de ΔV_{BE}, igual a 59 mV (a 25 °C), o que significa que para entradas da ordem de 1 V, se torna necessário efectuar uma atenuação da tensão aplicada, na entrada. Essa, é efectuada à custa de duas resistências (R_1 e R_2),

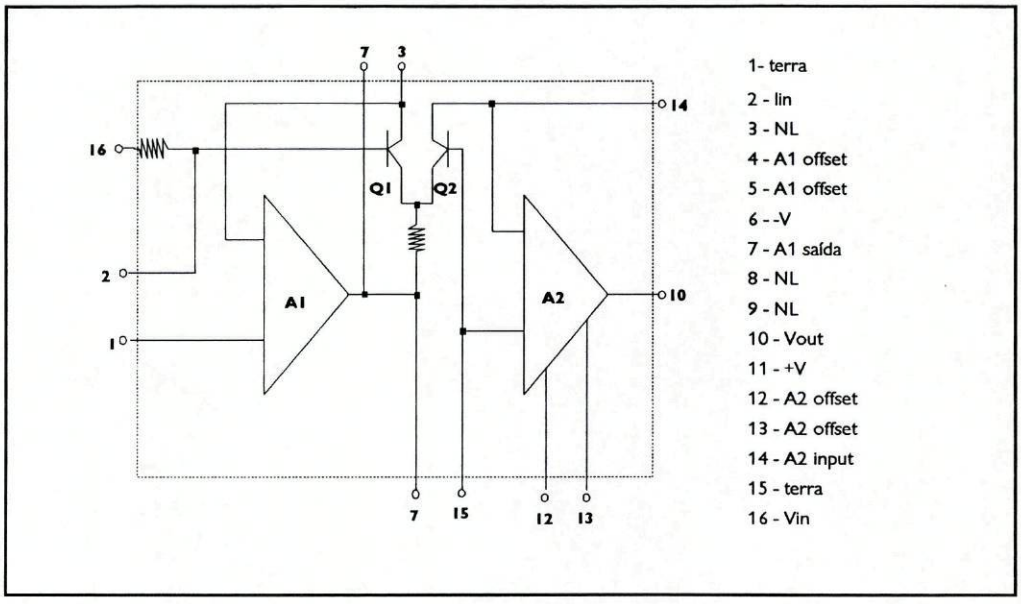


Figura 13.2.2.1. - Esquema do circuito conversor antilogarítmico utilizado

sendo R_2 externa e R_1 interna com 15,9 kΩ (Fig 13.2.2.2.).

A equação de transferência global do circuito pode, também, ser expressa, por [19]:

$$\frac{I_{OUT}}{I_{REF}} = 10^{\frac{-R_2}{R_1+R_2} * \frac{qV_{IN}}{kT}} \qquad (13.2.2.2.)$$

sendo I_{out} a corrente na saída do circuito, I_{ref} a corrente de referência e V_{in} a tensão aplicada na entrada (Fig 13.2.2.2.).

Substituindo $I_{OUT} * R_{OUT}$ por V_{OUT} e $I_{REF} * R_{REF}$ por V_{REF} a equação (13.2.2.2.) pode tomar a forma:

$$V_{OUT} = V_{REF} \frac{R_{OUT}}{R_{REF}} 10^{\frac{-R_2}{R_1+R_2} * \frac{qV_{IN}}{kT}} \qquad (13.2.2.3.)$$

que após ajuste pode ser simplificação pode ser expressa por:

$$V_{OUT} = \frac{R_{OUT}}{R_{REF}} 10^{\frac{-V_{IN}}{K}} \qquad (13.2.2.4.)$$

Assim, a tensão obtida na saída, é uma função exponencial da tensão aplicada na entrada do circuito, atenuada pelas resistências R_1 e R_2, e amplificada de um factor determinado pela tensão de referência, pela resistência colocada na saída R_{out} (Fig 13.2.2.2., contactos 10 e 14) e pela resistência colocada na entrada da tensão de referência (assume-se que a temperatura se mantém constante durante o funcionamento).

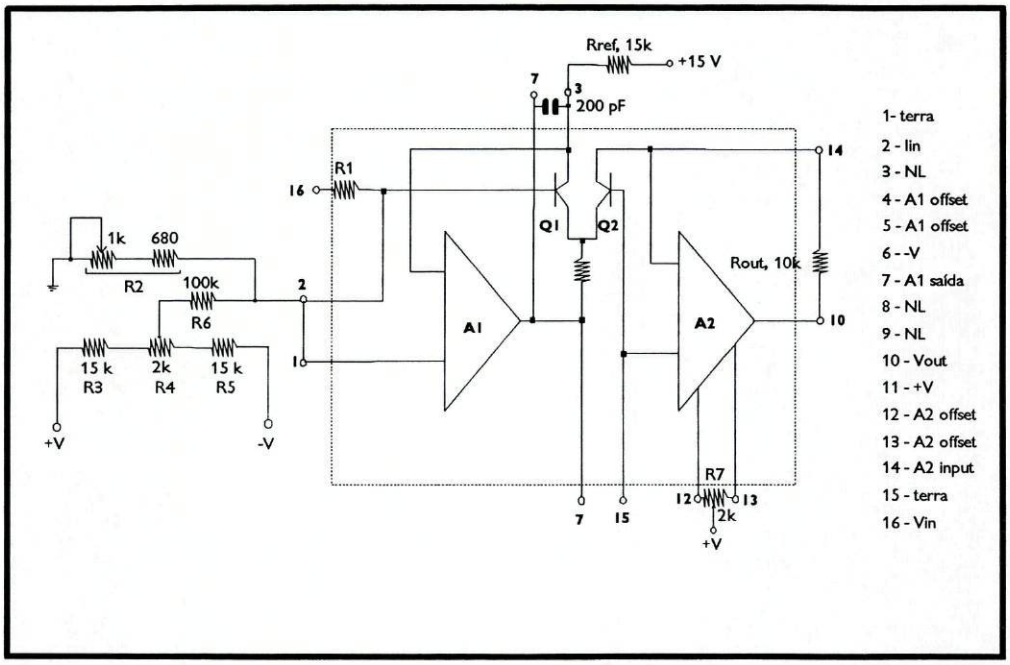


Figura 13.2.2.2. - Esquema do circuito externo de ajuste do conversor antilogarítmico

13. 2. 3. Equipamento de medida e teste

No teste dos circuitos utilizou-se um osciloscópio, marca Leader LBO-505, e na avaliação da estabilidade de funcionamento usaram-se registadores analógicos, marca Metrohm modelo E-586 Labograph. Em alternativa, utilizou-se um circuito de conversão analógico/digital da marca Advantech modelo PCL 714, associado a um computador da marca Topis modelo Super-16. Este sistema permitiu além do armazenamento dos dados referentes aos valores de potencial à entrada e à saída do circuitos, em teste, ser usado como fonte de tensão, uma vez que possui conversor digital/analógico com resolução de 13 bit, e valores de entrada entre -1 a +1 V e -5 a +5V.

Como fontes de tensão utilizaram-se circuitos de construção laboratorial, ou, em alternativa, recorreu-se a um conversor digital-analógico. Em qualquer dos casos, acoplou-se na saídas, um filtro passa-baixo e evitou-se que as correntes aplicadas na entrada fossem superiores a 1 mA. As tensões tinham uma precisão mínima de 0,01 mV. Sempre que necessário, usaram-se montagens divisoras de tensão, de forma a enquadrar a tensão dentro dos valores requeridos.

13. 2. 4. Desenvolvimento de programas

Na escrita dos programas, destinados a executar a aquisição de dados através do conversor analógico/digital e a linearização de sinais, utilizou-se QuickBasic , versão 4.5, produzido pela Microsoft.

As rotinas de aquisição de dados, foram escritas em linguagem *Assembler*. Em alternativa, utilizaram-se rotinas comerciais fornecidas pela firma Advantech, que foram associadas ao programa principal durante a fase de ligação ao sistema operativo (link).

Se bem que o controlo do circuito conversor analógico-digital possa ser efectuado a partir do programa principal (escrito em linguagem BASIC), o recurso à utilização de

subrotinas externas, elaboradas em linguagem de baixo nível, permite uma maior velocidade de aquisição de dados e de transferência, para as variáveis do programa. Torna-se também possível, dessa forma, o acesso directo à memória (DMA) por parte do circuito de aquisição, o que aumenta, consideravelmente, a velocidade do processo.

13. 3. Resultados e sua discussão

13. 3. 1. Construção do circuito

Uma vez que a resposta dos sensores potenciométricos é uma função logarítmica do valor da actividade, de acordo com a equação de Nernst (Capítulo 2), a linearização pode ser executada, exponenciando o quociente do valor do potencial pelo do declive da curva de resposta, ou seja: $a_{x^z} = 10^{\frac{E_{cell} - k_E}{\frac{0,059}{z}}}$.

Assim, a linearização corresponde a transformar, electricamente, os valores do potencial fornecidos pelos eléctrodos, subtraindo-se, inicialmente, o valor de k_E, dividir o resultado pelo valor do declive ($\frac{0,059}{z}$) e, finalmente, exponenciar o resultado obtido. Desta forma, é possível obter uma função, que é linear, com o valor da actividade.

Neste sentido, numa primeira etapa (Fig 13.3.1.1.), foi colocado um circuito seguidor, com uma entrada de alta impedância, que permite eliminar o decimilivoltímetro, normalmente utilizado, sendo o sinal resultante da etapa seguidora usado nos circuitos subsequentes. A etapa seguidora foi realizada, usando amplificadores operacionais da marca RCA ref. CA3240, cuja impedância de entrada é de cerca de $10^{14}\Omega$. Em alternativa, foi associado ao circuito linearizador um outro destinado a eliminar a "linha de terra", usualmente utilizada nas montagens FIA, em que se usa detecção potenciométrica (Fig 13.3.1.2.). Neste caso, uma vez que este circuito também inclui entradas de elevada impedância, a sua saída pode ser directamente utilizada na entrada do circuito linearizador, eliminando-se a necessidade de utilização, na entrada de amplificadores operacionais de maior custo.

Ao sinal obtido, na primeira etapa, era seguidamente subtraído do valor do k_E e depois dividido pelo valor do declive obtido na calibração do eléctrodo. A subtracção foi efectuada, usando uma montagem somadora. A tensão à saída desta é dado por:

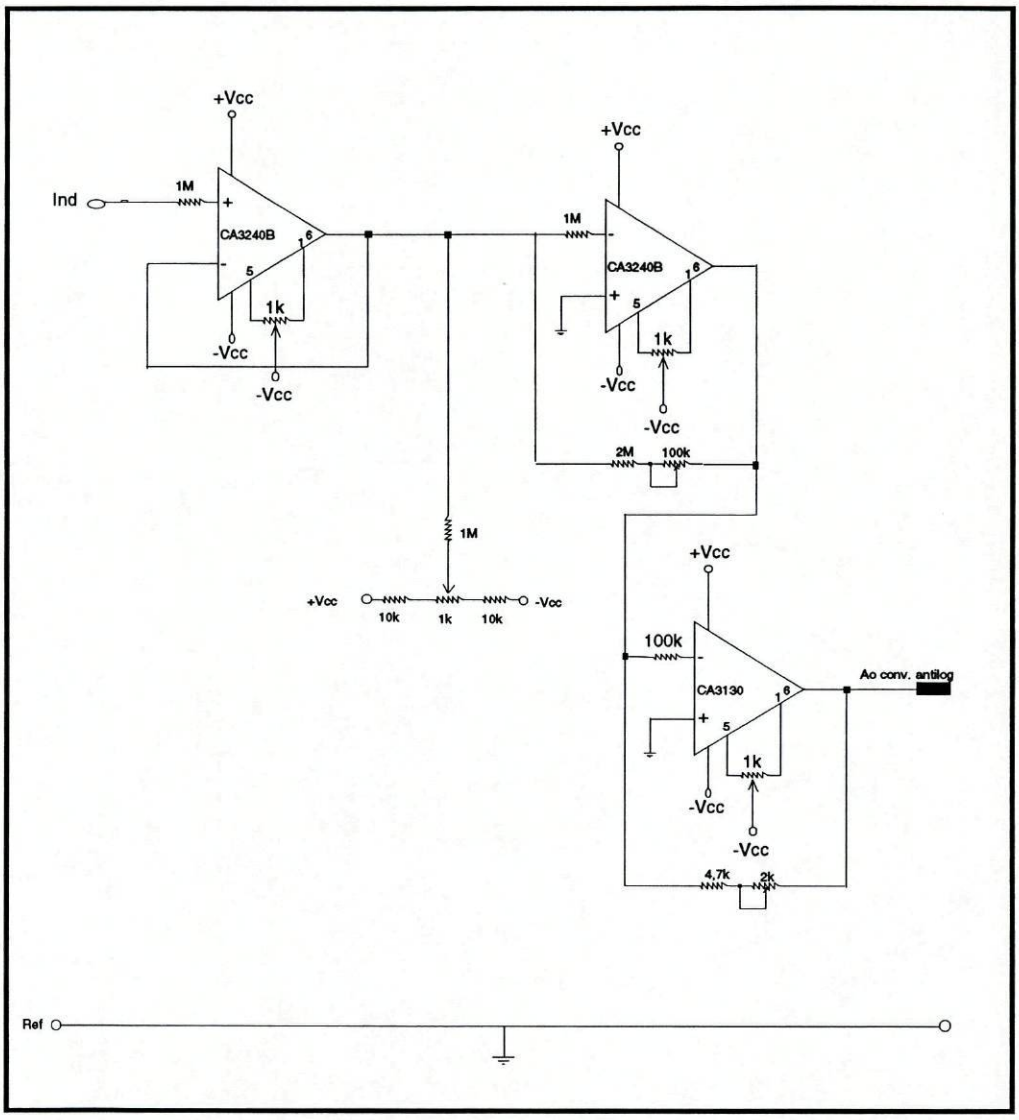


Figura 13.3.1.1. - Esquema do circuito somador-divisor

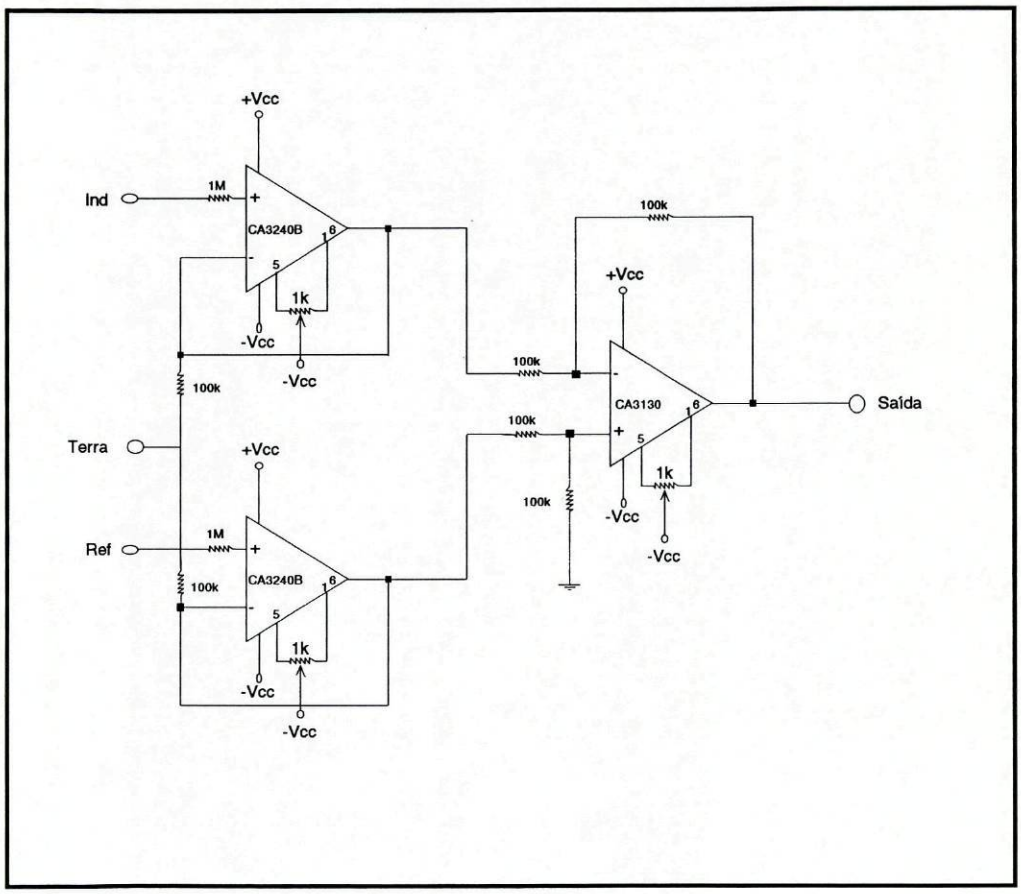


Figura 13.3.1.2. - Esquema do eliminador da linha de terra

$$V_{OUT} = R(\frac{V_1}{R_1} + \frac{V_2}{R_2}) = -R(I_1 + I_2) = -(V_1 + V_2)$$

sendo o valor de *R* igual à de R_1 e R_2, sendo uma das tensões de entrada (V_1) obtida através de um circuito divisor de tensão, estabelecido à custa de uma resistência variável (Fig 13.3.1.1.). A etapa seguinte, divisora, foi também realizada à custa de um amplificador operacional, a funcionar como amplificador. A tensão de saída, é estabelecida, à custa do quociente entre a resistência de entrada e a resistência colocada entre a entrada inversora e a saída $V_{OUT} = -V_{IN}\frac{R_{I-S}}{V_{IN}}$. O valor do divisor, é estabelecido, através do quociente entre o valor das resistência entrada-saída e a de entrada, tendo-se usado uma resistência variável multivolta, para ajustar esse valor (Fig 13.3.1.1.). Uma vez que a etapa somadora é inversora, a montagem do amplificador, como amplificador inversor, repõe a polaridade do sinal, à saída.

Após esta etapa, o sinal obtido é utilizado na entrada do conversor antilogarítmico.

A fonte de alimentação do circuito era simétrica (+15, -15 V) e regulada, através de circuitos integrados reguladores de tensão (CA7815 e CA7915), garantindo-se uma flutuação de tensão de alimentação, inferior a 1 mV (Fig 13.3.1.3.).

A montagem foi instalada numa caixa metálica, tendo-se usado um ponto comum de terra a todos os circuitos.

13. 3. 2. Calibração do circuito conversor antilogarítmico

A calibração do circuito conversor antilogarítmico, foi efectuada de forma a garantir que a transformação por ele executada, seja uma função exponencial de base 10, e com uma amplitude de entrada, ajustada ao intervalo de potenciais, fornecido

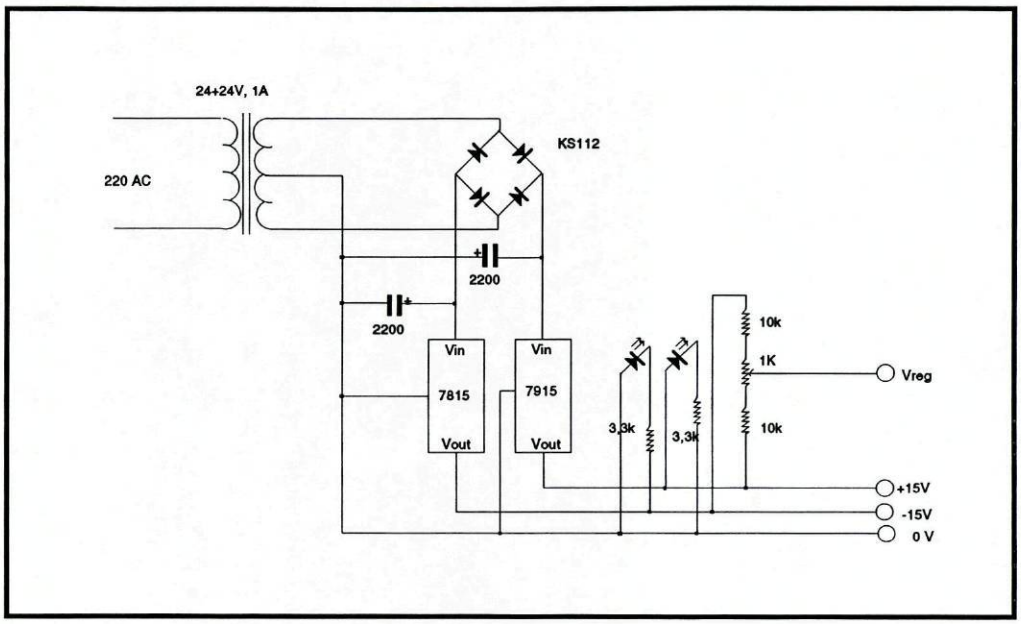


Figura 13.3.1.3. - Esquema da fonte de alimentação

pelos eléctrodos. Assim, iniciou-se a calibração, pela compensação da tensão de assimetria (offset) do segundo amplificador operacional (A_2, Fig 13.2.2.2), de forma que funcionasse como amplificador de ganho unitário, com a entrada ligada à terra. Seguidamente, foi ajustada a escala do conversor, de forma que, para uma entrada de 0,000 V, se obtivesse na saída +10,000 V, estabelecendo-se o primeiro ponto da curva de resposta. O ajuste foi feito, aplicando uma determinada tensão na entrada e variando os valores das resistências de forma a que na saída, a tensão correspondesse ao valor previsto pela função de transferência. Para isso, ligou-se a entrada (pino 16 do ICL8049) a +15 V, e ajustou-se R_7 de forma que, na saída, a tensão fosse 0 V. Seguidamente, ligou-se a entrada à terra, (0,000 V) e variou-se R_4, de forma que a saída apresentasse uma tensão de 10,000 V. Por último, aplicou-se, na entrada, uma tensão de 2,000 V e ajustou-se R_2, de forma que, a tensão à saída do circuito, fosse de 0,100 V.

Esta calibração, permitia que o circuito fosse utilizado para tensões de entrada de 0 a 3 V, fornecendo tensões na saída entre 10 e 0,01 V. Ao longo do tempo de utilização, a calibração do circuito foi periodicamente verificada, usando tensões de referência de 1,000 e 0,100 V.

O circuito amplificador antilogarítmico, utilizado, permite efectuar a exponenciação em diversas bases. Na montagem realizada, utilizou-se uma constante igual a 1, de forma que a transformação fosse efectuada com base decimal. O ajuste da base foi feita através da resistência R_2 (Fig 13.2.2.2), tendo-se ajustado esta, até que k fosse 1. O valor de k pode ser calculado por:

$$K = \frac{941}{R_2} + 0,059 \qquad (13.3.2.1.)$$

sendo k, conforme foi referido anteriormente, o divisor da tensão de entrada ($V_{OUT} = \frac{R_{OUT}}{R_{REF}} 10^{\frac{V_{IN}}{k}}$).

Esta relação, poderia prever a eliminação da etapa divisora, anteriormente referida (13.3.1). No entanto, tal não é exequível, uma vez que para k = 0,059 (declive

teórico de um eléctrodo sensível a uma espécie monovalente e temperatura de trabalho de 25 °C), R_2 teria um valor infinito (Eq. 13.3.2.1.). Também, uma vez que o valor do declive sofre pequenas variações em torno do valor teórico, o ajuste torna-se mais preciso quando executado na etapa divisora, em vez do recurso à variação do valor de *k*, dado essa variação afectar de forma exponencial, a função realizada pelo circuito.

A avaliação do sinal obtido na saída do circuito, demostrou ser necessário efectuar compensação de frequência. Para isso, acoplou-se um condensador de 200 pF entre a saída do primeiro amplificador operacional (A_1) e a entrada do transístor Q_1 (pinos 3 e 7). Desta forma, evitou-se o aparecimento de um sinal com uma frequência de cerca 100 kHz, na saída do segundo amplificador operacional (pino 10).

13. 3. 3. Calibração e teste do circuito linearizador

A calibração do circuito linearizador (Fig 13.3.3.1.), nomeadamente o estabelecimento das escalas das resistências variáveis, foi feita, aplicando tensões conhecidas na entrada do circuito, e registando os sinais, obtidos na saída. Assim, estabeleceu-se uma escala de ajuste de declive entre 0,070 e 0,010 V/logC e de k_E entre -0,200 e +0,200 V, tentando assim abranger um intervalo de valores, correspondentes, aos da curva de calibração dos detectores potenciométricos. Os restantes ajustes (conversor antilogarítmico e assimetria - offset), foram feitos previamente, antes desta calibração.

Seguidamente, estudaram-se as características de funcionamento do circuito construído, como seja, a influência dos valores de k_E e do declive, na resposta do circuito. A avaliação foi feita, aplicando, na entrada do circuito, uma tensão fornecida por uma fonte regulada, digitalmente, e comparando a resposta obtida com a teórica (Fig 13.3.3.2.).

A avaliação da estabilidade de funcionamento do circuito, foi feita através do registo dos valores da tensão, à saída dos circuitos somador, divisor e exponenciador (Fig 13.3.3.3.). As variações do sinal de saída, não ultrapassam 3 mV, durante um período superior a 5 horas (Fig 13.3.3.4.).

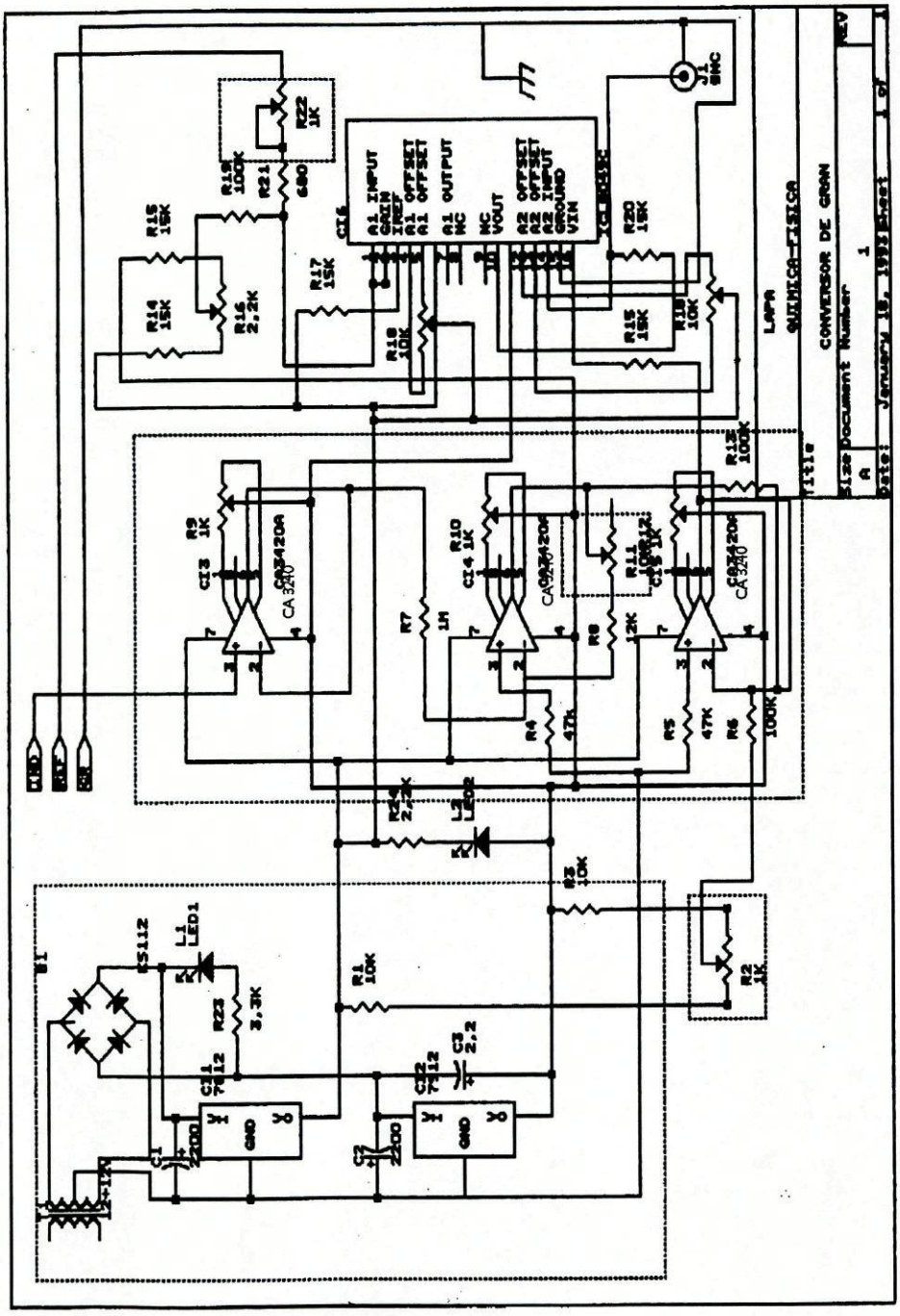


Figura 13.3.3.1. - Esquema do circuito linearizador

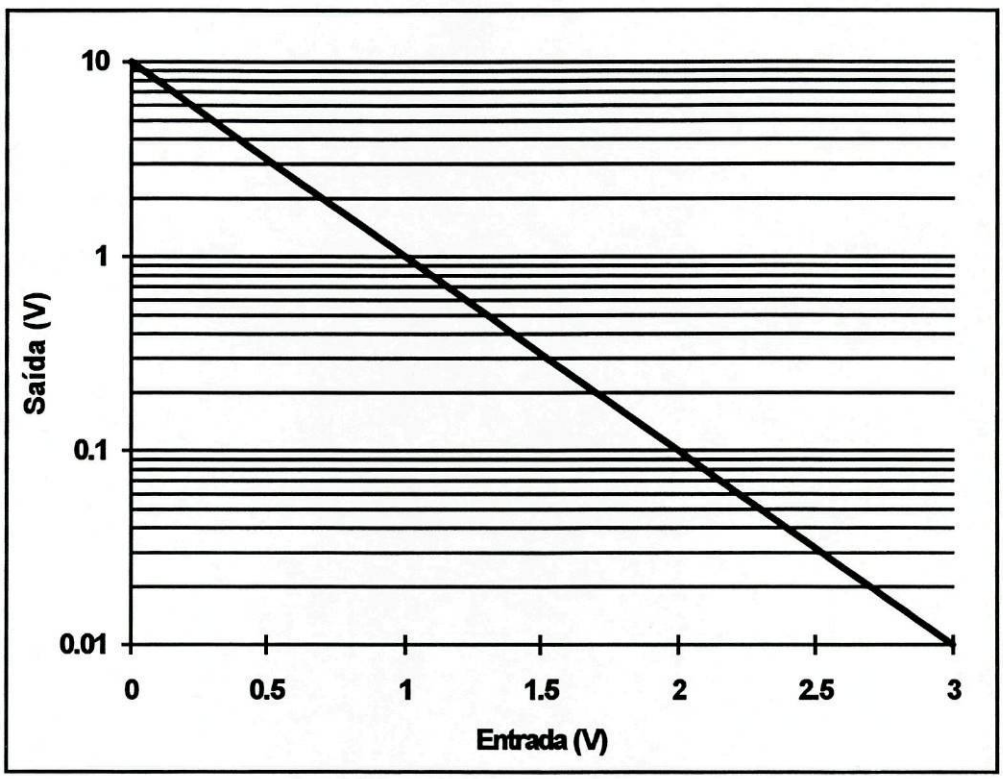


Figura 13.3.3.2. - Curva de resposta do conversor antilogarítmico após calibração

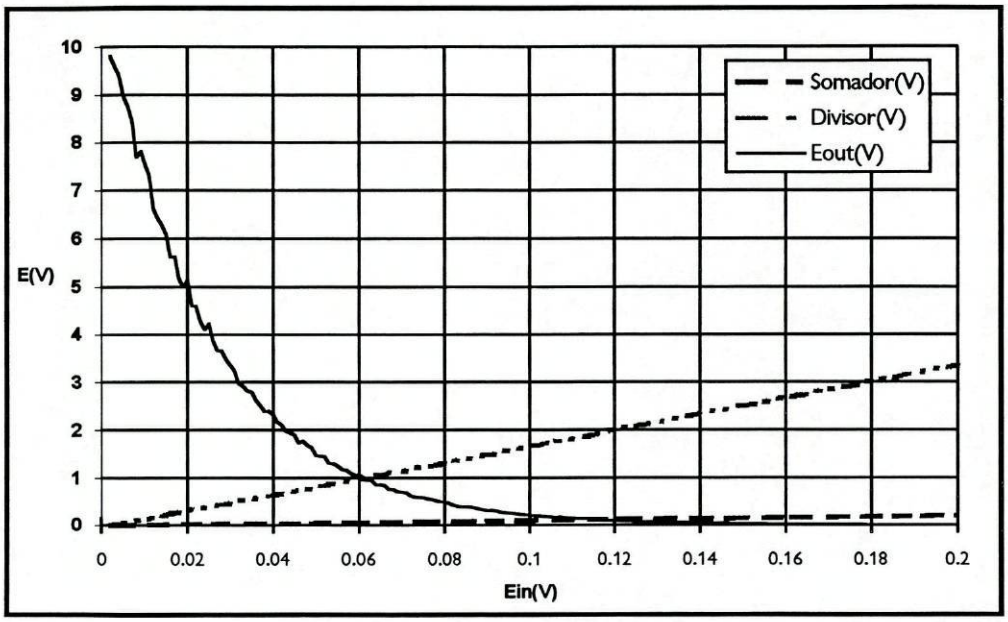


Figura 13.3.3.3. - Registo dos valores da tensão à saída das três etapas do circuito linearizador

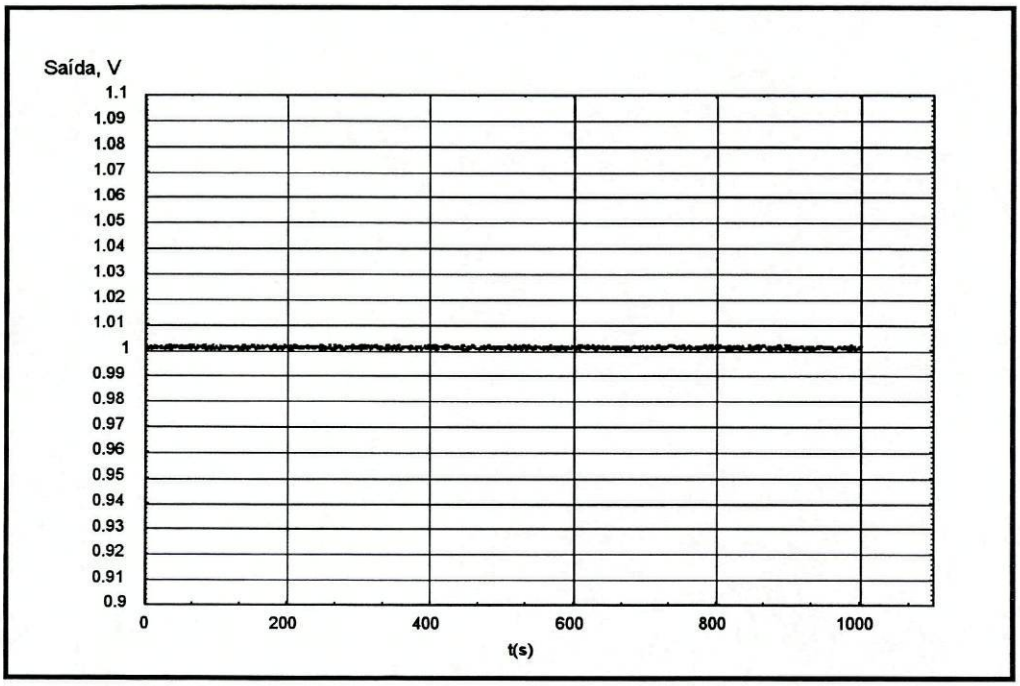


Figura 13.3.3.4. - Avaliação da estabilidade de resposta do circuito linearizador ao longo do tempo ($V_{entrada}$ = +0,0590 V, declive (S) = 0,059, k_E = 0,000 V, $V_{saída}$ = +1,0004±0,0003 $V_{entrada}$).

13. 3. 4. Adaptação do circuito conversor a montagens FIA

A associação do circuito conversor antilogarítmico aos detectores potenciométricos, instalados na montagem FIA, foi feita, ligando o eléctrodo indicador e o de referência, nas entradas do circuito eliminador da linha de terra, e o contacto feito com a solução, ligado na entrada comum, às entradas não inversoras (Fig 13.3.1.2). A saída deste circuito foi ligada à entrada do circuito linearizador, sendo, por sua vez, a sua saída ligada à entrada de um registador (Fig 13.3.4.1.).

No caso de não ser utilizado o circuito eliminador da linha de terra, o eléctrodo indicador, pode ser ligado, na entrada do circuito somador, e o eléctrodo de referência à terra do circuito. Desta forma, torna-se também desnecessário a utilização do decimilivoltímetro (Fig 13.3.1.1.).

13. 3. 5. Linearização numérica

Como já foi referido, paralelamente ao circuito analógico linearizador, foi desenvolvida uma montagem alternativa, baseada na digitalização dos sinais, através de um circuito conversor analógico/digital, sendo o processamento subsequente (linearização) efectuado numericamente. Para isso, utilizou-se uma montagem que incluía um microcomputador e um circuito de conversão analógico-digital (Fig 13.3.5.1.).

Para a execução desta linearização, foram desenvolvidos programas, que executam a aquisição de sinal, a linearização, e apresentam numérica e gràficamente, os resultado. O algoritmo utilizado (Fig. 13.3.5.2.), prevê uma fase inicial de definição de variáveis, executando, seguidamente, de forma contínua, a aquisição de dados , efectua a linearização e representa, graficamente, os sianais analíticos. Em apêndice (Apêndice 3), apresenta-se um programa, escrito em linguagem BASIC.

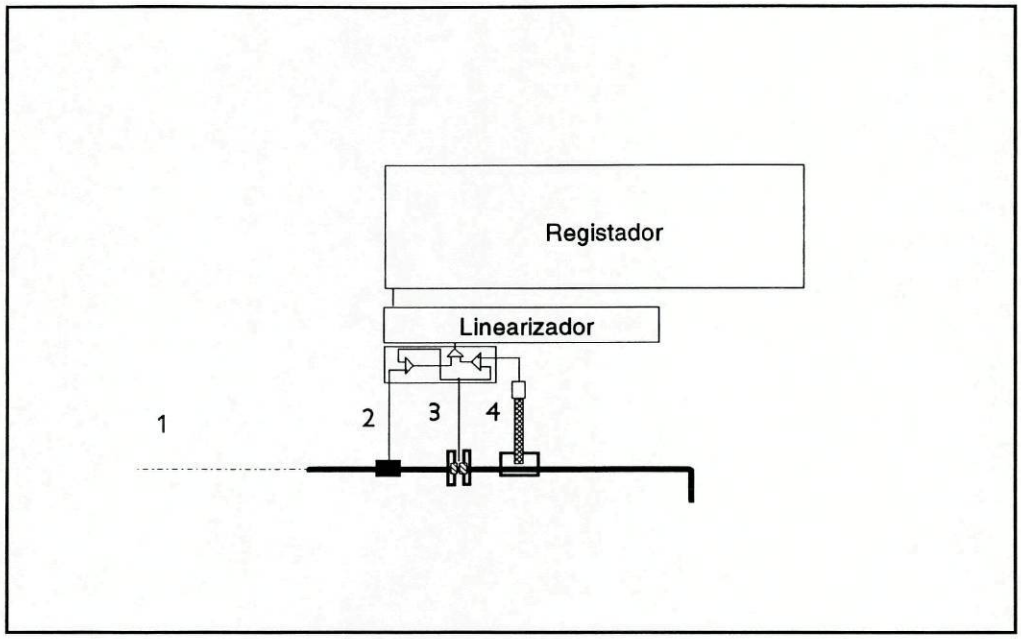


Figura 13.3.4.1. - Esquema de ligação do linearizador à montagem FIA

1 - Tubo de condução da solução
2 - Contacto óhmico com a solução
3 - Eléctrodo indicador
4 - Eléctrodo de referência

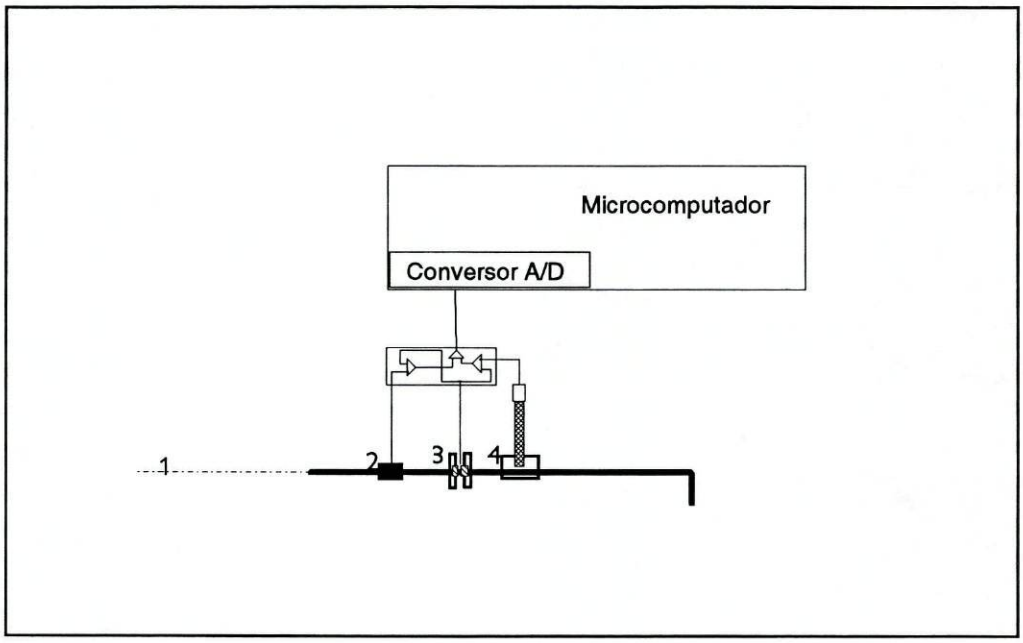


Figura 13.3.5.1. - Esquema de ligação do conversor digital à montagem FIA
1 - Tubo de condução da solução
2 - Contacto óhmico com a solução
3 - Eléctrodo indicador
4 - Eléctrodo de referência

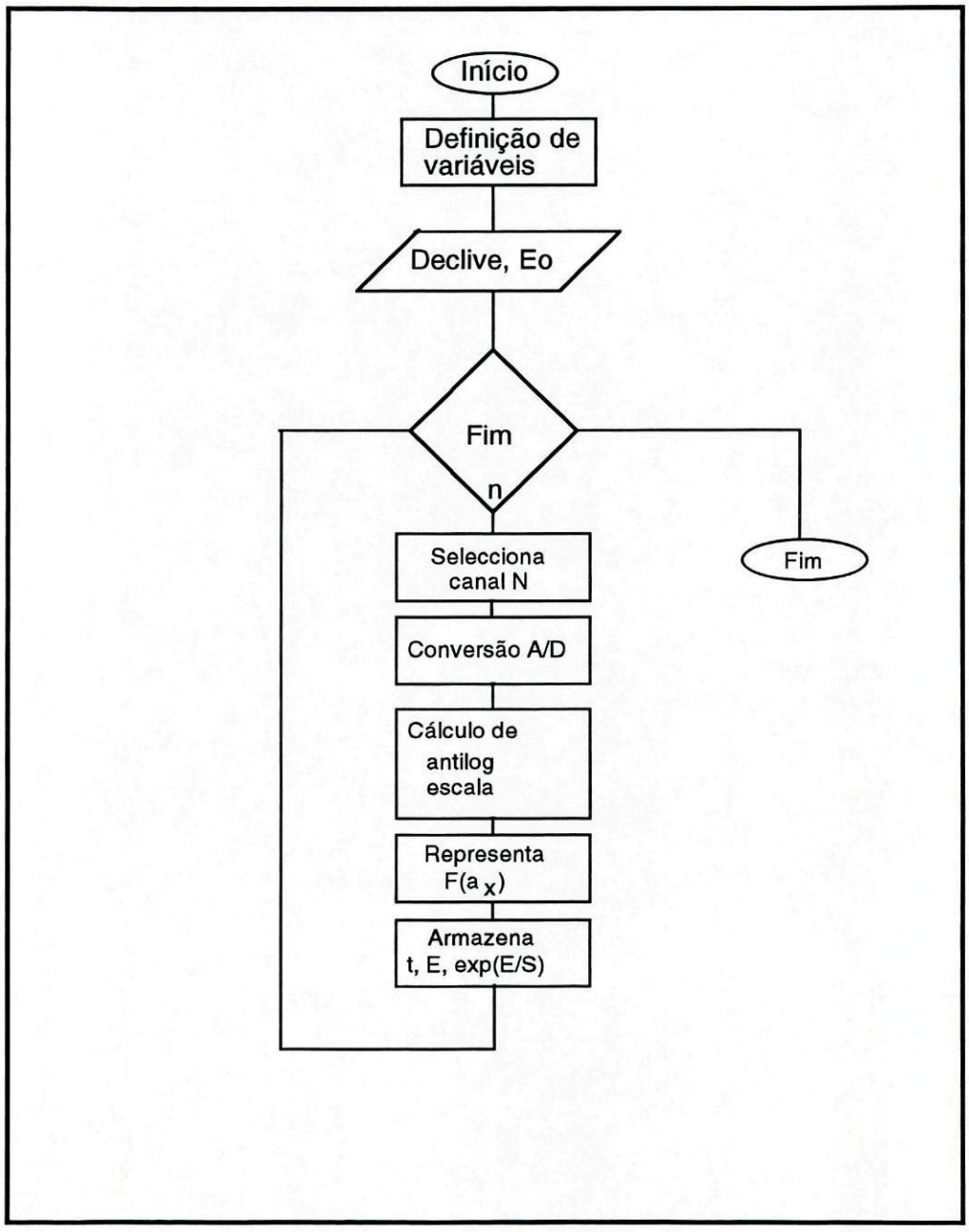


Figura 13.3.5.2. - Fluxograma do programa utilizado na linearização numérica

Em termos de resultados obtidos, esta solução é em tudo semelhante à anterior, necessitando, no entanto, do uso de conversores analógico-digital, com uma precisão cerca de 10^{-4} V e de um microcomputador.

13. 4. Conclusões

No sentido de se obter uma resposta linear, entre o sinal analítico fornecido por detectores potenciométricos, e os valores da actividade, desenvolveu-se um circuito analógico, e uma montagem baseada na digitalização do sinal, destinados a efectuar essa função.

O circuito construído, permite, quando associado às montagens potenciométricas, nomeadamente nos casos da utilização de detectores potenciométricas em montagens FIA, simplificar a apreciação dos dados obtidos. Uma vez que permite estabelecer uma relação linear entre uma transformada do sinais analíticos e os valores da actividade (em vez dos seus valores logarítmicos), evita o recurso sistemáticos ao cálculo, podendo ser utilizado por pessoal menos treinado na utilização de metodologias potenciométricas.

Se bem que o circuito linearizador apresentado, tenha sido concebido para ser adaptado a montagens analíticas, baseadas na análise em fluxo contínuo, pode, no entanto, ser utilizado, conjuntamente, com detectores potenciométricos ,em qualquer outra metodologia que utilize este tipo de detectores .

A associação ao circuito linearizador de um outro, destinado a evitar a utilização da usual linha de terra em montagens FIA, demonstrou ser eficaz, podendo mesmo apresentar vantagens, relativamente à utilização das usuais "linhas de terra" estabelecidas com a solução, dada a independência do sinal do ruído, usualmente presente nos contactos de terra das tomadas de energia. Também, uma vez que executa a medida diferencial entre o eléctrodo de indicador e o eléctrodo de referência, com base num valor de tensão, que é o do contacto óhmico com a solução transportadora, torna-se possível evitar as flutuações da linha de base, que, usualmente, surge nas medidas potenciométricas, executadas em sistemas de fluxo contínuo.

Os componentes utilizados na construção do circuito linearizador são correntes no mercado, e a construção pode ser executada, sem dificuldade. É, no entanto, de atender, à qualidade do equipamento a utilizar na calibração teste, que deve ser de razoável qualidade.

A digitalização dos sinais analíticos, usando um conversor analógico-digital, pode constituir uma alternativa ao circuito linearizador analógico. No entanto, é uma solução que exige o recurso a equipamento mais dispendioso.

Por último, é de realçar, que a utilização do circuito linearizador, associado ou não, a circuito eliminador de linha de terra, evita a utilização de decimilivoltímetros, o que tem reflexos nos custos das montagens.

13. 5. Bibliografia

1. Hansen, E. H. , Ghose, A. K. e Ruzicka, J. , ***Analyst, 102***, 705 (1977)
2. Ruzicka, J. , Hansen, E. H. e Zagatto, E. A. , ***Anal. Chim. Acta, 88***, 1 (1977)
3. Hansen, E. H. , Ruzicka, J. e Ghose, A. K, ***Anal. Chim. Acta, 100***, 151 (1978)
4. Van Oort, W. J. e Van Eerd, E. J. J. M. , ***Anal. Chim. Acta, 155***, 21 (1983)
5. Brunt, K. , ***Anal. Chim Acta, 163***, 293 (1984)
6. Van der Winkel, P. , De Backer, G. , Vandeputte, M. , Mertens, N. , Dryon, L. e Massart, D. L., ***Anal. Chim. Acta, 145***, 207 (1983)
7. Stulik, K., ***Analyst, 114***, 1519 (1986)
8. Alegret, S. , Alonso, J. , Bartroli, J. , Garcia-Raurich, J. e Martinez-Fàbregas, ***J. Pharm. Biomed. Anal. , 6***, 749 (1988)
9. Figuerola, E. , Florido, A. , Aguilar, M. , Pablo, J. e Alegret, S. , ***Anal. Chim. Acta, 215***, 283 (1988)
10. Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., ***Analyst, 111***, 799 (1986)
11. Alegret, S. , Alonso, J. , Paulis, J. M. , Lima, J. L. F. C. e Machado, A. A. S. C, ***Anal. Chim. Acta. , 164***, 147 (1984)
12. Alonso, J. , Bartroli, J. , Lima, J. L. F. C. e Machado, A. A. S. C. , ***Anal. Chim. Acta, 179***, 503 (1986)
13. Alegret, S. , Alonso, J. , Bartroli, J. , Machado, A. A. S. C. , Lima, J. L. F. C. e Paulis, J. M. , ***Quim. Anal. , 6***, 278 (1987)
14. Lima, J. L. F. C. , Montenegro, M. C. B. S. , Alonso, J. , Bartroli e Raurich, J. G. , ***J. Pharm. Biom. Anal. , 7***, 1499 (1989)
15. Lima, J. L. F. C. , Montenegro, M. C. B. S. , Alonso, J. , Bartroli e Raurich, J.G., ***Anal. Chim. Acta, 221***, 139 (1990)
16. Alegret, S. , Alonso, J. , Bartroli, J. , Lima, J. L. F. C. , Machado, A. A. S. C. e Paulis, J. M. , ***Anal Lett. , 18***, 2291 (1985)

17. Moody, G. J. , Saad, B. B. e Thomas, J. D. R. , ***Analyst, 114***, 1443 (1989)

18. Trajanowicz, M. e Krawczyk, T. K. , ***Anal. Chim. Acta, 207*** , 325(1988)

19. ***Intersil Technical Handbook***, INTERSIL, 6-30 (1991)

CAPÍTULO 14

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CLORETOS EM SOLUÇÕES PARENTERAIS POR FIA COM LINEARIZAÇÃO DOS SINAIS ANALÍTICOS

CAPÍTULO 14

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CLORETOS EM SOLUÇÕES PARENTERAIS POR FIA COM LINEARIZAÇÃO DOS SINAIS ANALÍTICOS

14.1. Introdução

Alguns dos aspectos, a que o controlo de formas farmacêuticas para uso parenteral, deve atender, são a qualidade da água utilizada, esterilidade, presença de pirogénios, os recipientes, adjuvantes e electrólitos [1]. Conforme já foi salientado (Capítulo 10), o conhecimento da composição electrolítica das soluções parenterais, deve merecer especial atenção, uma vez que, grande volume destas soluções, é colocado directamente, em contacto com o tecido sanguíneo.

A determinação de anião cloreto nas soluções parenterias, é correntemente executada por volumetria de precipitação, com indicação visual do ponto final, usando catião prata, como titulante [1], sendo por isso uma metodologia com custos elevados, morosa e dependente dos critérios de avaliação do ponto final, por parte do operador. O recurso a técnicas potenciométricas, nomeadamente, à potenciometria directa, usando

eléctrodos selectivos de anião cloreto, permite, que algumas das desvantagens referidas, sejam minoradas [2].

No sentido da automatizar a determinação de cloreto, várias estratégias são possíveis, entre as quais, o recurso à análise por injecção em fluxo (FIA), constitui em muitas situações, uma alternativa vantajosa, relativamente aos procedimentos convencionais, e mesmo a outros sistemas automáticos, com detecção potenciométrica [3]. Por outro lado, o recurso à detecção potenciométrica em FIA, permite obter montagens de fácil instalação, reduzir os custos de operação, e realizar as determinações de forma expedita e num amplo intervalo de concentrações.

Conforme foi anteriormente referido (Capítulo 13), o facto da resposta dos detectores potenciométricos, ser proporcional, aos valores logarítmos da actividade (concentração) da espécie em avaliação, origina, que seja preterida, por muitos utilizadores. Existem, contudo, possibilidades de ultrapassar esse problema, nomeademente, o recurso à linearização dos sinais analíticos, fornecidos por detectores potenciométricos [4].

Neste sentido, desenvolveu-se e avaliou-se uma montagem FIA destinada à determinação de anião cloreto, em soluções parenterais, à qual se acoplou um circuito linearizador de sinais, originados pelos detectores potenciométricos.

Os detectores potenciométricos utilizados, eram de construção laboratorial, baseados em membranas cristalinas homogéneas, sem solução de referência interna [5]. Após optimização da montagem FIA, foi associado o circuito linearizador, tendo-se avaliado, comparativamente, os resultados obtidos, com e sem linearização, relativamente aos fornecidos pela metodologia usada como referência.

14.2. Parte experimental

14.2.1. Reagentes e soluções

As soluções padrão de cloreto, foram preparadas a partir da sal sódico. Os critérios usados na preparações de todas as soluções, foram já, anteriormente, referidos (Capíulo 2).

A padronização das soluções de catião prata, utilizadas nos métodos utilizados, como referência, foi feita por volumetria de precipitação, usando uma solução padrão de cloreto, como titulante. A titulação foi acompanhada, potenciometricamente, usando um ESI sensível a catião prata [2].

14.2.2. Aparelhagem e eléctrodos

A aparelhagem utilizada na medida de potenciais e de adição de soluções, foi também, anteriormente referida (Capítulo 2).

A medida dos sinais analíticos, foi feita, após o seu registo efectuado, usando registadores da marca Kippen & Zonen. Em alternativa, os sinais foram digitalizados através de um circuito conversor analógico-digital da marca Advantech modelo PCL 714, associado a um microcomputador da marca Topis modelo Super-16.

As bombas peristálticas utilizadas, eram da marca Gilson modelo minipuls 3. Os tubos de impulsão utilizados, eram de Tygon da marca Ismatec. A instalação de eléctrodos e interligação de tubos, foi feita, usando dispositivos de construção laboratorial [6].

Na execução da metodologia de referência, utilizou-se um titulador de construção laboratorial (Capítulo 2).

Os eléctrodos de referência, utilizados nas montagens analíticas, baseadas em fluxo, eram da marca Orion 900200, usando-se uma solução de KNO_3 0,1 *M* no

compartimento exterior. Os eléctrodos indicadores utilizados, eram de construção laboratorial [5].

Nas determinações do anião cloreto por metodologia convencional, utilizou-se, como eléctrodo indicador, um eléctrodo selectivo de catião prata, de construção laboratorial [5]. Como eléctrodo de referência, foi usado um de dupla junção da marca Metrohm 60726.100.

14.2.3. Metodologia usadas como referência

A metodologia usada, como de referência, é indicada pela Farmacopeia Portuguesa e, normalmente, utilizada pelos laboratórios de controlo dete tipo de preparações farmacêuticas [1, 2]. Consiste numa volumetria de precipitação em meio ácido, usando catião prata, como titulante. No presente estudo, a titulação foi acompanhada, potenciometricamente, através de um ESI de catião prata [2].

14.2.4. Circuito linearizador utilizado

A linearização dos sinais analíticos fornecidos pelos detectores potenciométricos foi executada por um circuito desenvolvido para o efeito, e cuja montagem, foi apresentada com detalhe, anteriormente (Capítulo 13). Na entrada deste circuito, foi adaptado um outro, destinado a permitir efectuar a medida de potencial forma diferencial, entre o eléctrodo indicador e o de referência, relativamente ao valor de tensão, da solução transportadora.

14.3. - Resultados e sua discussão

14.3.1. Avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares

Utilizou-se, na avaliação das características de funcionamento do eléctrodo selectivo de anião cloreto de configuração tubular, uma montagem (Fig 14.3.1.1.) de baixa dispersão. No estudo realizado, usou-se um reactor com comprimento de aproximadamente 10 cm, ou seja, o mínimo necessário para estabelecer as ligações entre os eléctrodos e a válvula de injecção.

As soluções padrão, foram preparadas por dissolução do sál sólido em KNO_3 0,1 *M* , também utilizada como solução transportadora.

A determinação dos parametros da curva de calibração, foi realizada, efectuando injecções de 250 µL de soluções padrão de concentração crescente de cloreto, numa transportadora contendo KNO_3 0,1 *M*. Os resultados obtidos (Tabela 14.3.1.1.) evidenciaram uma sensibilidade, pràticamente constante, para valores da concentração de cloreto entre 10^{-4} e 8×10^{-2} *M* (Fig 14.3.1.2.). Avaliou-se, também, a reprodutibilidade de resposta, através da comparação dos resultados obtidos em múltiplas calibrações efectuadas, ao longo do tempo (Tabela 14.3.1.2.).

14.3.2. Desenvolvimento e avaliação da montagems FIA destinada a determinação de cloreto em soluções parenterais

Uma vez que a concentração de cloreto nas soluções parenterais, é superior ao intervalo de resposta linear do detector tubular, sensível a cloreto, desenvolveu-se uma montagem, que permitisse executar a diluição das amostras, de forma a enquadrar os valores da concentração à chegada ao detector, nesse intervalo. Para isso, desenvolveu-

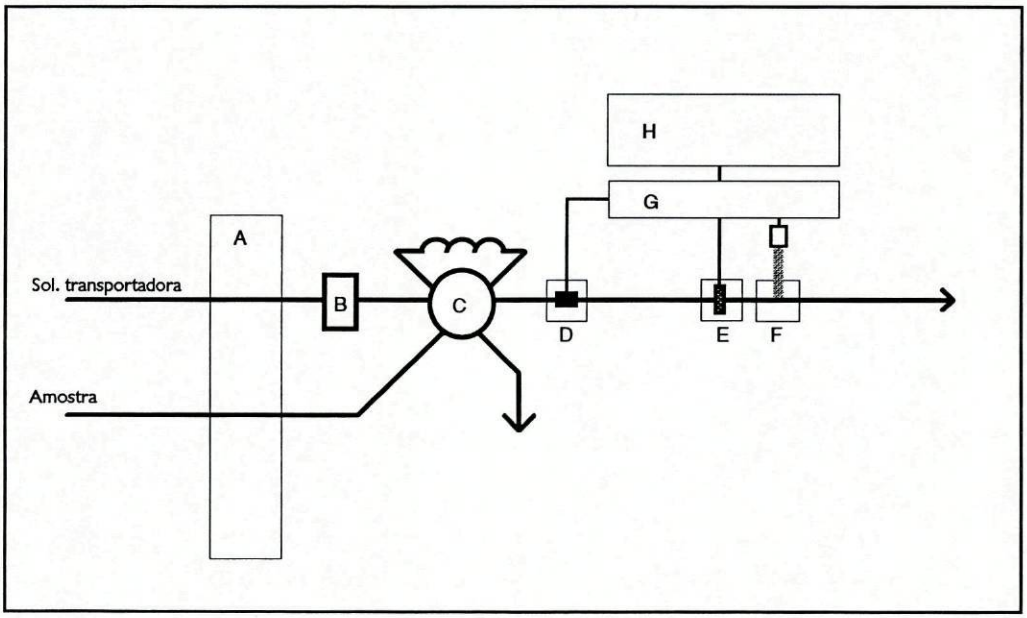


Figura 14.3.1.1. - Esquema da montagem FIA utilizada na avaliação das características de funcionamento dos ESI tubulares
A - Bomba peristáltica; B - Amortecer de pulsos; C - Injector;
D - Contacto eléctrico com a solução; E - Eléctrodo indicador;
F - Eléctrodo de referência; G - Circuito de medida diferencial;
H - Registador

Tabela 14.3.1.1. - Valores obtidos na avaliação de algumas características de funcionamento do detector tubular sensível a cloreto

Limite inferior de resposta linear (*M*)	$1,0 \times 10^{-4}$
Declive (mV/logC)	57,6±1
Estabilidade de resposta (mV)[1]	±1

1 - Valores obtidos a partir de calibrações efectuadas ao longo de um dia de trabalho

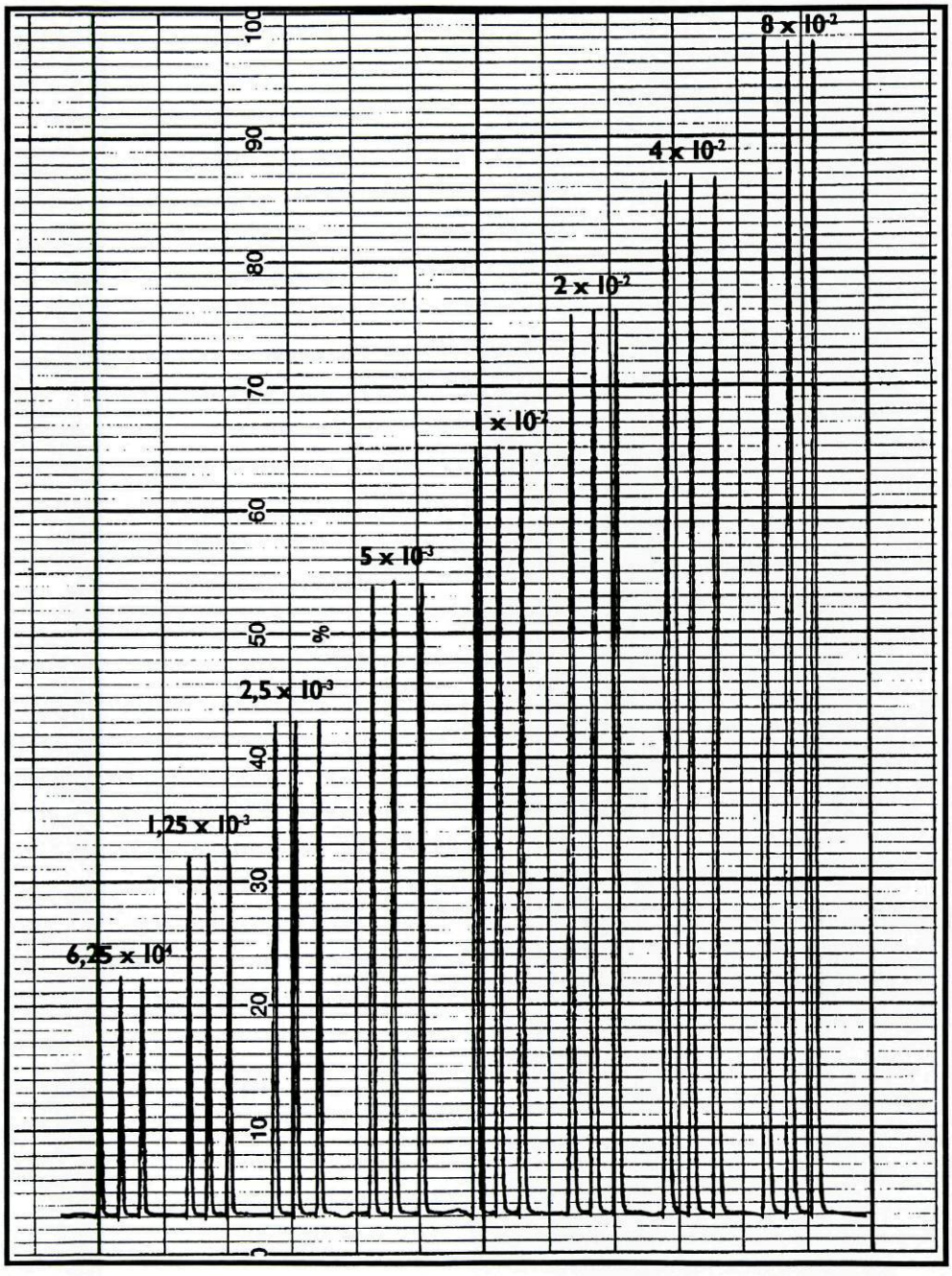


Figura 14.3.1.2. - Registo dos sinais fornecidos pelo detector potenciométrico tubular sensível a cloreto para diferentes valores de concentração deste anião, usando a montagem apresentada na Fig 14.3.1.1..

Tabela 14.3.1.2. - Resultados obtidos nas calibrações do detector tubular ao longo do tempo

t (dias)	Declive[a]	K_E[b]	Coef. corr.[c]
1	57,1	227,9	0,99997
1	57,4	225,4	0,99993
2	57,3	223,7	0,99998
7	57,8	224,7	0,99997
12	57,6	222,6	0,99998
15	57,5	223,0	0,99998
16	57,6	224,4	0,99997
26	57,4	226,1	0,99994

a - mV/logC; b - Constante da equação da recta de regressão; c - Coeficiente de correlação no intervalo de resposta linear dos elécrodos.

-se e optimizou-se uma montagem (Fig 14.3.1.1.) e estudou-se a dependência do sinal analítico, fornecido pelo detector na montagem FIA de alguns parâmetros associados a esta técnica, de análise em fluxo. Neste sentido, avaliou-se a influência no sinal analítico do caudal de transportador, do volume de amostra injectada, do comprimento do reactor e do caudal da solução diluidora. No sentido de reduzir o tempo de retorno à linha de base utilizou-se uma solução transportadora, com uma concentração de cloreto de 5×10^{-4} M.

Em face dos resultados obtidos, estabeleceram-se os seguintes parâmetros, para a montagem FIA, destinada à determinação de cloretos em soluções parenterais: caudal de transportador 7 mL/min, volume de injecção 300 µL, caudal de solução diluidora de 6 mL/min, comprimento do reactor 50 cm (tubo com 0,8 mm de diâmetro interno).

14.3.3. Determinação de cloreto em soluções parenterais

Usando a montagem FIA desenvolvida, efectuou-se a determinação de cloreto, em soluções parenterais, à qual se associou o circuito linearizador de sinais. Desta forma, tornou-se possível obter os registos dos sinais analíticos, fornecidos pelos detectores potenciométricos, com e sem linearização.

As amostras utilizadas foram cedidas pela firma produtora, tendo sido ensaiadas sem qualquer tratamento prévio.

Sobre cada amostra foram executados conjuntos de determinações por FIA, e por metodologia, usada como referência.

Os resultados obtidos (Tabela 14.3.3.1.) evidenciaram haver um razoável acordo entre as duas metodologias. No entanto, o registo dos sinais, após linearização, permitem uma leitura mais simples, relativamente ao registo sem linearização (Figs 14.3.3.1 e 14.3.3.2.).

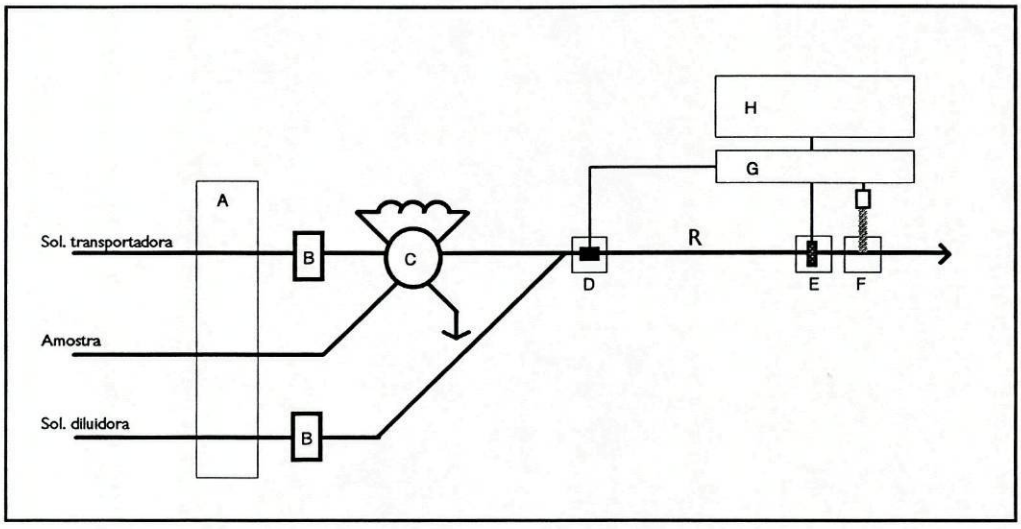


Figura 14.3.2.3. - Esquema da montagem FIA utilizada na determinação de cloreto em soluções parenterais.
A - Bomba peristáltica; B - Amortecer de pulsos; C - Injector;
D - Contacto eléctrico com a solução; E - Eléctrodo indicador;
F - Eléctrodo de referência; G - Circuito de medida diferencial;
H - Registador; R - Reactor

Tabela 14.3.3.1. - Resultados obtidos por fotometria de chama e por potenciometria usando eléctrodos selectivos na determinação de potássio em soluções parenterais

Nome comercial	Poten. s/ lineari. (*M*)	Poten. c/ lineari.(*M*)	Ref.[b)](*M*)
A - Esteramivite	0,0593 $\pm 4x10^{-4}$ (+1,9)	0,0571 $\pm 4x10^{-4}$ (+2,0)	0,0582 $\pm 4x10^{-4}$
B - Hepasteril B	0,0585 $\pm 1x10^{-4}$ (-0,7)	0,0597 $\pm 4x10^{-4}$ (-1,4)	0,0589 $\pm 3x10^{-4}$
C - Ionosteril	0,1097 $\pm 4x10^{-4}$ (-0,6)	0,1094 $\pm 4x10^{-4}$ (+0,9)	0,1104 $\pm 5x10^{-4}$
D - Ionosteril G	0,1117 $\pm 2x10^{-4}$ (+0,1)	0,1103 $\pm 4x10^{-4}$ (+1,2)	0,1116 $\pm 3x10^{-4}$
E - Ionosteril Lact	0,0593 $\pm 2x10^{-4}$ (-0,7)	0,0586 $\pm 6x10^{-4}$ (+1,9)	0,0597 $\pm 4x10^{-4}$

a) - Os resultados são apresentados como a média e desvio padrão de um conjunto de 20 determinações independentes e entre parêntesis o valor do desvio relativo em relação aos valores fornecidos pela metodologia usada como referência

b) - Média e desvio padrão de 5 determinações independentes

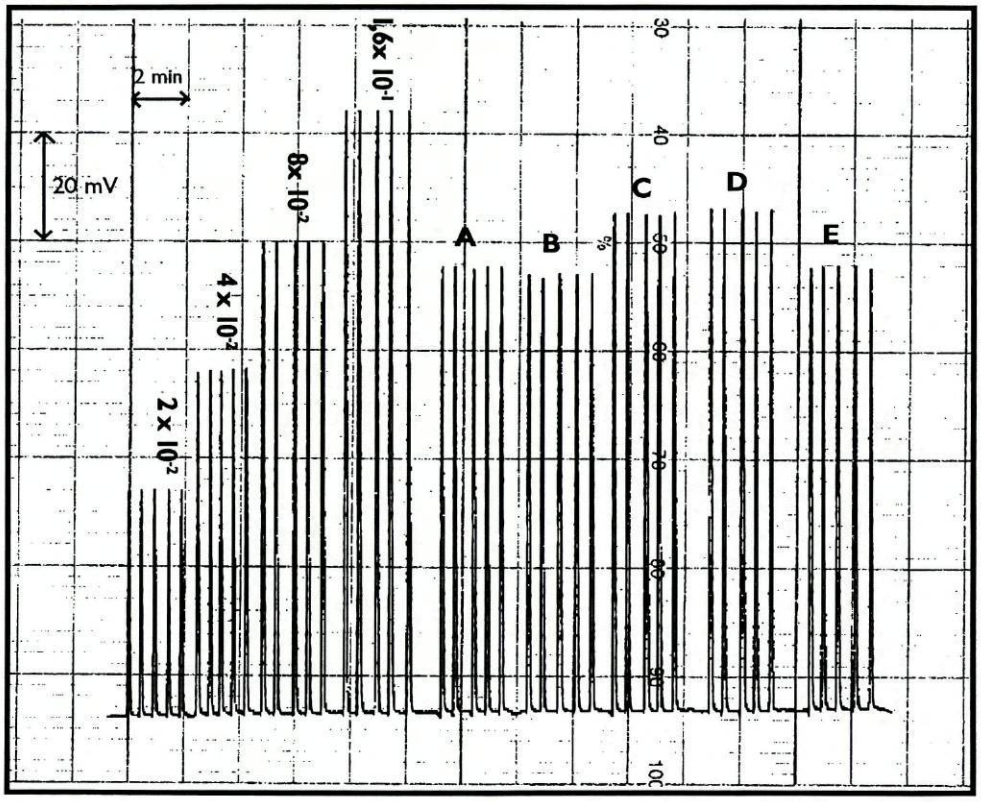


Figura 14.3.3.1. - Registo dos sinais fornecidos pelo detector potenciométrico tubular sensível a cloreto para padrões e amostras.

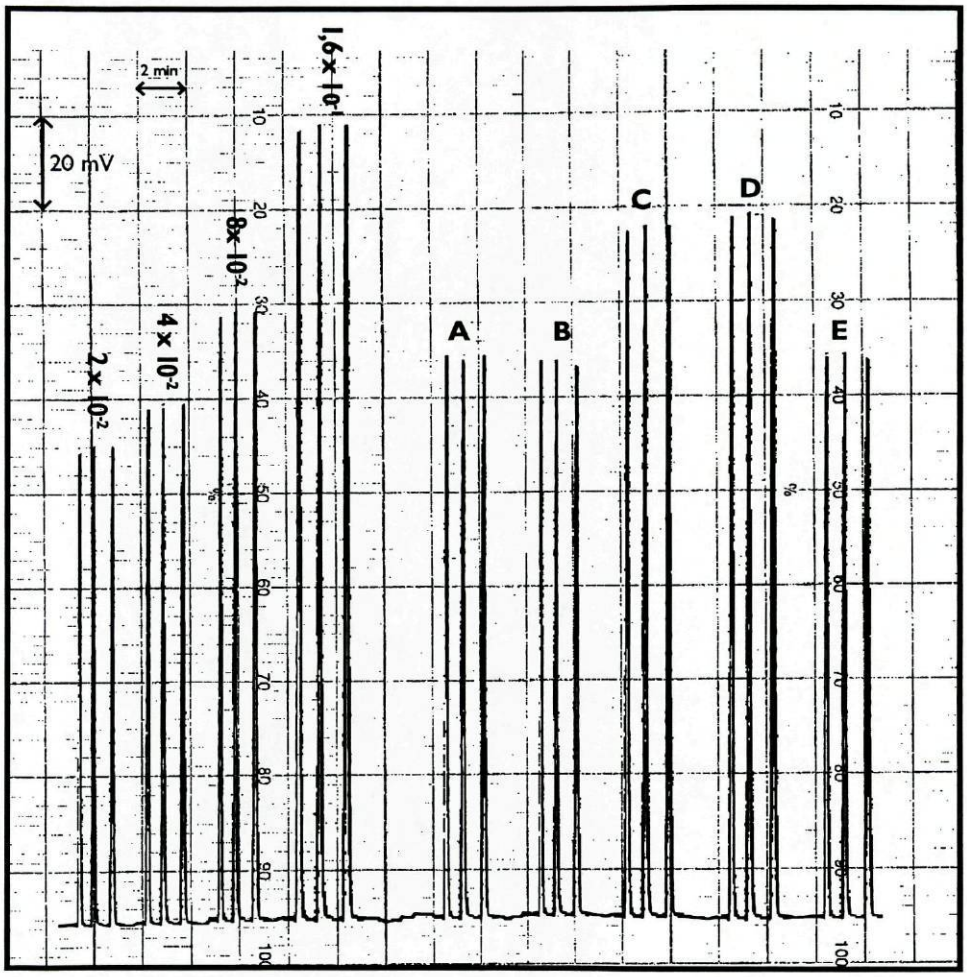


Figura 14.3.3.2. - Registo dos sinais fornecidos pelo detector potenciométrico tubular sensível a cloreto para padrões e amostras, com linearização dos sinais analíticos

14.4. Conclusões

A montagem FIA desenvolvida, destinada à avaliação de cloreto em soluções parenterais, permitiu obter resultados comparáveis aos fornecidos pelas metodologias convencionais. No entanto, apresentou vantagens, em termos de simplicidade e tempo de operação.

A utilização de circuitos linearizadores de sinais, originados por detectores potenciométricos, demonstrou, permitir aumentar a facilidade de visualização dos resultados obtidos, o que, pode significar, uma redução dos erros, associados à leitura dos sinais. Esta simplificação é, particularmente útil, no caso dos sinais obtidos, a partir de detectores aplicados, em sistemas analíticos, baseados em fluxo, nos quais são, usualmente, quantificados, após registo. Este facto foi, suficientemente notório nas matrizes ensaiadas, uma vez que, os valores da concentração da espécie, em avaliação, não diferiam significativamente.

Apesar do circuito linearizador, exigir uma calibração para um intervalo de valores de concentração, inferior ao intervalo de resposta do detector utilizado, é, no entanto, adequada à grande número das situações encontradas, na rotina laboratorial, uma vez que, os valores da concentração de determinada espécie, nas diversas amostras, não diferem, grandemente, entre sí. Daí, que a sua utilização, possa constituir uma possibilidade, no sentido de incrementar a utilização de detectores potenciométricos, nomeadamente, associados a montagens FIA.

14.5. Bibliografia

1. Farmacopeia Portuguesa 5ª Ed., V.6.16 (1986)
2. Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., Salgado, I.B., Roque da silva, A.M., Teles, M.T.P.O., ***Rev. Port. Farm, 37***, 19 (1988)
3. Valcárcel, M. e Luque de Castro, M.D., ***Flow-injection analysis:principles and applications***, p. 9-38, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1987)
4. Trajanowicz, M. e Krawczyk, T. K. , ***Anal. Chim. Acta, 207*** , 325(1988)
5. Ferreira, I.M.P.L.V.O., Lima, J.L.F.C. e Rocha, L.S.M., ***Fresenius J. Anal. Chem., 347***, 314 (1993)
6. Alegret, S., Alonso, J., Bartroli, J., Machado, A.A.S.C., Lima, J.L.F.C. e Paulis, J.M., ***Quim. Anal., 6***, 278 (1987)

CAPÍTULO 15

CONCLUSÕES GLOBAIS

CAPÍTULO 15

CONCLUSÕES GLOBAIS

Nesta dissertação apresentou-se o desenvolvimento de instrumentação, de detectores potenciométricos e de montagens analíticas, destinados a serem utilizados em situações analíticas concretas, em amostras reais, de forma a que fosse possível avaliar a suas características de funcionamento em situações correntes dos laboratórios de rotina.

O dispositivo desenvolvido, destinado a comutação de sinais originados por detectores potenciométricos, demonstrou constituir um elemento essencial em montagens analíticas, destinadas à execução de determinações multiparamétricas, em que surge a necessidade de selecção de vários eléctrodos, ao longo do processo analítico. A sua aplicação foi feita em diversas montagem, sendo delas exemplo, a destinada à determinação de várias espécies em vinagres, usando vários ESI. Este dispositivo demonstrou também um papel essencial na avaliação de características de funcionamento dos detectores potenciométricos, uma vez que permite, que as unidades em estudo, sejam ensaiadas nas mesmas condições químicas.

Foi também apresentado, o desenvolvimento de um titulador automático, destinado à determinação de várias espécies, por metodologias potenciométricas. Utilizou-

-se na sua construção, equipamento corrente na maioria dos laboratórios, sendo o seu controlo realizado através de um microcomputador. A sua utilização, no doseamento da acidez total, cloreto e fluoreto em vinagres, demonstrou, que os resultados por ele fornecidos, eram comparáveis aos obtidos, por metodologias manuais.

Os detectores potenciométricos desenvolvidos, baseados na soma dos potenciais, fornecidos por duas membranas sensoras (TSSI), demonstraram, permitir obter resultados de melhor qualidade, em termos de precisão e exactidão, que os originados pelos eléctrodos selectivos de ião, sensíveis às mesmas espécie. Uma vez, que o conjunto dos resultados obtidos, na avaliação das características de funcionamento, dos transdutores supersensíveis, demonstrou, que estes detectores potenciométricos, são idênticos aos eléctrodos selectivos de ião, excepto em termos de declive da curva de resposta, que no caso dos TSSI, surge aumentado, a opção pela sua utilização, pode, por isso, ser vantajosa. A avaliação das vantagens da sua utilização, foi feita, utilizando-os em algumas metodologias potenciométricas. No estudo realizado, foram seleccionadas situações analíticas, em que a utilização dos TSSI, podia permitir (dado o incremento do declive da curva de resposta que os TSSI apresentam relativamente aos ESI), ultrapassar algumas dificuldades, encontradas nos casos, em que são utilizados, eléctrodos selectivos de ião de sensibilidade simples.

Dado que os transdutores supersensíveis de ião, necessitam para o seu funcionamento, de um circuito somador, dos potenciais fornecidos pelas membranas sensoras, a sua obtenção poderia, em princípio, ser problemática, nos laboratórios que os pretendessem implementar. Contudo, uma vez que a realização da montagem é simples, e utiliza componentes correntes no mercado, não constitui por isso uma limitação, na construção dos TSSI.

A aplicação dos transdutores supersensíveis de ião em doseamentos sobre matrizes reais, demonstrou que, como era previsível, através da análise dos resultados obtidos na avaliação das características de funcionamento, ser possível obter uma melhoria, em alguns casos significativa, da qualidade dos resultados, comparativamente à utilização de eléctrodos selectivos de ião. No caso do TSSI de cálcio, os resultados

obtidos na sua aplicação ao doseamento numa mesma titulação, de cálcio e magnésio, revelaram apresentar os TSSI, vantagens relativamente aos eléctrodos selectivos de ião, uma vez que permitem, uma melhor definição dos pontos de equivalência e comcomitante, uma melhoria da precisão e exactidão dos resultados analíticos. A aplicação do TSSI de potássio, foi feita, na determinação desse catião por potenciometria directa, em soluções de hemodiálise, tendo, os resultados obtidos, permitido verificar, haver vantagens na sua utilização comparativamente aos electrodos selectivos de ião potássio. No caso do TSSI de nitrato, quando aplicado, na determinação de nitrato, em águas naturais, permitiu obter, por potenciometria directa, resultados comparáveis, aos fornecidos pela metodologia usada como de referência.

O circuito desenvolvido, destinado a executar a linearização dos sinais analíticos, fornecidos por detectores potenciométricos, demonstrou, após ter sido feita a sua aplicação, em montagens de análise por injecção em fluxo, destinada à determinação de cloreto, em soluções parenterais, fornecer resultados de mais fácil leitura, relativamente ao registo directo, dos sinais fornecidos pelos detectores. Esta vantagem, demonstrou ser mais nítida, nos casos em que, a concentração da espécie em avaliação, não diferia grandemente, nas várias amostras em ensaio. Além da linearização, permitir uma melhor percepção dos resultados, uma vez que reduz os erros associados à leitura dos registo dos sinais analíticos, evita também, o recurso sistemático ao cálculo, sendo por isso mais atractiva para o experimentador. A instalação do circuito linearizador, não aumenta grandemente, a complexidade das montagens analíticas, e é de fácil instalação. Daí, que a sua utilização, possa constituir uma possibilidade de simplificação, na avaliação dos sinais analíticos, fornecidos por detectores potenciométricos.

Dado que as metodologias potenciométricas, apresentam diversos atractivos em termos de simplicidade, custo, facilidade de automatização e facilidade de execução, pretendeu-se com o trabalho realizado, contribuir, de alguma forma, para contornar alguns problemas associados, e que constituem, por vezes, motivo de desinteresse, por parte dos laboratórios. No seu conjunto, pretendeu-se com este trabalho, apresentar o desenvolvimento e a avaliação de instrumentação, de simples realização, que permita

ultrapassar dificuldades devidas, à inexistência de alguns equipamentos, e simplificar montagens analíticas, usualmente utilizadas.

No seu conjunto, pretendeu-se com este trabalho, apresentar montagens, detectores e instrumentação, que possam de alguma forma, contribuir para a simplificação do trabalho laboratorial e para o incremento da qualidade dos resultados analíticos.

APÊNDICE 1

```
'*****************************************************
'*          Calibração de ESI                *
'*****************************************************

SCREEN 10
DEFDBL D, M, P, V
TOTALX = 0
CLS
FLAGXXX = 0
KEY OFF
SOUND 600, 1
CLS
DIM ESI$(6), test$(6), pz(6, 200)
DIM v(200), p1(6, 200), p2(6, 200), POT(100),
np(200), nptotal(200), max1(6, 200), MAX2(6,
200), PONTOS(6, 200)
TOTALX = 0
LOCATE 21, 1
PRINT "Calibração d ESI"
77LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 20, 1
PRINT STRING$(79, "_")
LOCATE 18, 30
PRINT "Lavamos a Bureta <S/N> "
101 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN GOTO 101
IF a$ = "s" OR a$ = "S" THEN
GOSUB 994
GOSUB 5630
GOTO 77 'LAVAR BURETA 1
END IF
impressora$ = "OFF"
LOCATE 18, 20
PRINT "Saida de resultados na Impressora
<S/N> "
102 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN GOTO 102
IF a$ = "s" OR a$ = "S" THEN impressora$ =
"ON"
CLS
LOCATE 18, 30
PRINT SPACE$(40)
FOR n = 2 TO 16
LOCATE n, 2
PRINT STRING$(38, ".")
NEXT n
LOCATE 21, 1
PRINT "Calibração d ESI"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 20, 1
PRINT STRING$(79, "_")
CLOSE
OPEN "data.dat" FOR INPUT AS #1
INPUT #1, VOLINI
INPUT #1, CONTIT
INPUT #1, volbur
INPUT #1, sel$
INPUT #1, nesis
INPUT #1, ADICOES$
INPUT #1, inc
INPUT #1, VOLTOT
INPUT #1, NL
INPUT #1, EST
INPUT #1, TEMPO
INPUT #1, pas
INPUT #1, Obs$
CLOSE
LOCATE 18, 40
PRINT " "
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume colocado no vaso (ml) :"
LOCATE 2, 39
PRINT VOLINI
LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao da solução (M) :"
LOCATE 3, 39
PRINT CONTIT
LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (ml) :"
LOCATE 4, 39
PRINT volbur
LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 40
PRINT sel$
LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
LOCATE 6, 39
PRINT nesis
LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V> :"
LOCATE 7, 40:
PRINT ADICOES$
LOCATE 8, 2
PRINT "Incremento de adicoes (UA):"
LOCATE 8, 39
PRINT inc
LOCATE 9, 2
PRINT "Volume total de solução (ml) :"
LOCATE 9, 39
PRINT VOLTOT
LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
LOCATE 11, 39
PRINT NL
LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 12, 39
PRINT EST
LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO
LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
LOCATE 14, 39
PRINT pas
LOCATE 15, 2
```

```
LOCATE 16, 2
PRINT "Obs :"
LOCATE 16, 40
PRINT Obs$
LOCATE 19, 40: PRINT "tecle [ENTER] se
O.K.ou entao [1-W]"
790 a$ = INKEY$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF a$ = "" THEN GOTO 790
IF a$ = CHR$(13) THEN GOTO 1100
IF ASC(a$) > 20 AND ASC(a$) < 150 THEN
GOTO 456
GOTO 790
456 LOCATE 19, 40
PRINT " "
LOCATE 17, 40
PRINT " "
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume colocado na cuba (ml) :"
4566LOCATE 2, 39
INPUT " ", VOLINI
IF VOLINI = 0 THEN VOLINI = 25
LOCATE 2, 39
PRINT VOLINI
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume na cuba (ml) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF VOLINI = 0 THEN GOTO 4566
457 LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao da solução (M) :"
LOCATE 9, 50
PRINT a$
4577LOCATE 3, 39
INPUT " ", CONTIT
IF CONTIT = 0 THEN CONTIT = .1
LOCATE 3, 39
PRINT CONTIT
LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao da solução (M) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF CONTIT = 0 THEN GOTO 4577
458 LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (M) : "
LOCATE 9, 50
PRINT a$
4567LOCATE 4, 39
INPUT " ", volbur
IF volbur = 0 THEN volbur = 5
LOCATE 4, 39
PRINT volbur
LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (M) : "
IF volbur = .5 OR volbur = 1 OR volbur = 2.5
OR volbur = 5 OR volbur = 10 THEN GOTO
4559
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
GOTO 4567
4559LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
4599LOCATE 5, 39
PRINT " "; sel$
LOCATE 5, 40
PRINT sel$
LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 39
INPUT " ", sel$
IF LEN(sel$) = 0 THEN 4599
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF sel$ = "s" OR sel$ = "S" THEN GOTO 45
GOTO 441
45LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 40
PRINT sel$
LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 6, 39
INPUT " ", nesis
441 LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
IF nesis = 0 THEN nesis = 1
IF nesis > 6 THEN nesis = 6
LOCATE 6, 39
PRINT nesis
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
459 LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V>:"
LOCATE 9, 50
PRINT a$
4519LOCATE 7, 40:
INPUT "", ADICOES$
LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V>:"
IF ADICOES$ = "" THEN ADICOES$ = "V"
LOCATE 7, 40
PRINT ADICOES$
IF LEFT$(ADICOES$, 1) = "F" OR
LEFT$(ADICOES$, 1) = "f" THEN GOTO 461
IF LEFT$(ADICOES$, 1) = "v" OR
LEFT$(ADICOES$, 1) = "V" THEN GOTO 460
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
GOTO 4519
460 LOCATE 8, 2
PRINT "Incremento de adicoes (UA) :"
```

```
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 10, 50
PRINT a$
4605LOCATE 8, 39
INPUT " ", inc
IF inc = 0 THEN inc = 2
LOCATE 8, 39
PRINT inc
LOCATE 8, 2
PRINT "Incremento de adicoes (UA) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF inc = 0 THEN GOTO 4605
461 LOCATE 9, 2
PRINT "Volume total de solução (ml) :"
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 10, 50
PRINT a$
LOCATE 9, 39
INPUT " ", VOLTOT
IF VOLTOT = 0 THEN VOLTOT = volbur
LOCATE 9, 39
PRINT VOLTOT
LOCATE 9, 2
PRINT "Volume total de solução (ml) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF VOLTOT = 0 THEN GOTO 461
463 LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
LOCATE 11, 39
INPUT " ", NL
IF NL = 0 THEN NL = 2
LOCATE 11, 39
PRINT NL
LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
IF NL < 2 THEN GOTO 463
LOCATE 11, 39
PRINT NL
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 12, 39
INPUT " ", EST
IF EST = 0 THEN EST = 1
LOCATE 12, 39
PRINT EST
LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 13, 39
INPUT " ", TEMPO
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO
LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 14, 39
8866 INPUT " ", pas
IF pas = 0 THEN pas = volbur / 1000
IF pas > volbur THEN GOTO 8866
LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
LOCATE 14, 39
PRINT pas
LOCATE 16, 2
PRINT "Obs :"
LOCATE 16, 39
INPUT " ", Obs$
LOCATE 16, 2
PRINT "OBS :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
1050 LOCATE 19, 40
PRINT "tecle [ENTER] se O.K.ou entao [1-W] "
1052a$ = INKEY$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF a$ = CHR$(13) THEN GOTO 1100
IF a$ = "" THEN GOTO 1052
IF ASC(a$) > 20 AND ASC(a$) < 150 THEN
GOTO 456
GOTO 1052
1100CLOSE
OPEN "data.dat" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, VOLINI
PRINT #1, CONTIT
PRINT #1, volbur
PRINT #1, sel$
PRINT #1, nesis
PRINT #1, ADICOES$
PRINT #1, inc
PRINT #1, VOLTOT
PRINT #1, NL
PRINT #1, EST
PRINT #1, TEMPO
PRINT #1, pas
PRINT #1, FILTRO
PRINT #1, Obs$
CLOSE

1 CLS
```

```
' testes

GOSUB 994
CLOSE
OPEN "COM1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
PRINT #1, "0ID2500" + CHR$(13)
GOSUB 995
PRINT #1, "0IP2500" + CHR$(13)
GOSUB 997
1500 PRINT #1, "0" + CHR$(13)
CLOSE
GOSUB 994
GOSUB 9981
99101
ON ERROR GOTO 99101
CLOSE
OPEN "COM1:1200,N,8,2" FOR INPUT AS #1
FOR t = 1 TO 2
GOSUB 994
GOSUB 9981
INPUT #1, test$(t)
FOR yyy = 1 TO 320
NEXT yyy
NEXT t
'IF VAL(MID$(test$(INT(RND * 3)), 3, 8)) = 0
THEN GOTO 1501
GOTO 1600
1501SOUND 1000, 1
SOUND 800, 1
SOUND 600, 1
GOTO 1500
1600CLOSE
GOSUB 994
GOSUB 9982
FOR xx = 1 TO nesis
dat = 2 ^ (xx + 5)
GOSUB 9090
GOSUB 9982
NEXT xx
CLS
pas = 2500 * pas / volbur
LOCATE 1, 2
PRINT "Calibração d ESI"
WINDOW (0, 0)-(1001, 1001)
LINE (0, 920)-(400, 1000), , B
LINE (410, 710)-(995, 1000), , B
FOR x = 0 TO 1000 STEP INT(1000 / nesis +
1)
LINE (x, 0)-(INT(x + 1000 / nesis - 5), 700), , B
NEXT x
FOR x = 0 TO 995 STEP 12
PSET (x, 350)
NEXT x
LOCATE 2, 35
PRINT "Vol. Inic.: "; VOLINI;
PRINT TAB(55); "Conc. Tit. : "; CONTIT
LOCATE 3, 35
PRINT "Vol. Bur. : "; volbur;
PRINT TAB(55); "Selector :"; sel$
LOCATE 4, 35
PRINT "N°. ESIs: "; nesis;
PRINT TAB(55); "Adiçoes:"; ADICOES$
LOCATE 5, 35
PRINT "Incremento: "; inc;
PRINT TAB(55); "Vol. Final : "; VOLTOT
LOCATE 6, 35
PRINT "N°. Leit. : "; NL;
PRINT TAB(55); "Estabili.: "; EST
LOCATE 7, 35
PRINT "Intervalo : "; TEMPO;
PRINT TAB(55); "Adic. Ini. : "; pas
LINE (0, 705)-(400, 915), , B
LINE (0, 920)-(400, 1000), , BF
LINE (0, 920)-(400, 1000), 0, BF
LINE (0, 920)-(400, 1000), , B
TIMEI = TIMER
xx = 5
cm = 0
TIME1 = TIMER
1720TIME2 = TIMER
IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 1720
np(0) = 0
nptotal(cm) = 0
total = 0
FOR ne = 1 TO nesis
dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090
GOSUB 2350' leitura de potencial
pz(ne, cm) = DDP
IF ABS(pz(1, cm)) > 300 THEN pp = 3 ELSE
pp = 1
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)

LOCATE 2, 2
PRINT "ESI("; ne; ")="; : PRINT USING
"+####.# mV"; pz(ne, cm)
NEXT ne

1780cm = cm + 1
np(cm) = pas
nptotal(cm) = pas
total = total + pas

GOSUB 2850'********** ADICAO INICIAL

TIME1 = TIMER
1830TIME2 = TIMER
```

```
IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 1830

FOR ne = 1 TO nesis

dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090

GOSUB 2350'**********************
LEITURA DO POTENCIAL

pz(ne, cm) = DDP

x = 1000 / nesis * (ne - 1) + nptotal(cm) /
(nesis * 5)
y = 350 + pz(ne, cm) / pp
CIRCLE (x, y), 2

NEXT ne

1880cm = cm + 1

SOUND 200, 1
SOUND 400, 1

IF ADICOES$ = "F" OR ADICOES$ = "f"
THEN np(cm) = pas: GOTO 1910
dd = ABS(pz(1, cm - 2) - pz(1, cm - 1))
IF dd > = 1 THEN
np(cm) = INT(((np(cm - 1) * inc + 5) /
(ABS(ABS(pz(1, cm - 2) - pz(1, cm - 1))))) + 1
SOUND 200, .1
END IF

IF dd < 1 THEN
np(cm) = INT(((np(cm - 1) * inc + 10))) + 1
SOUND 400, .5
END IF
1910 IF np(cm) > 2000 THEN np(cm) = 2000:
total = 0: GOSUB 2220
total = total + np(cm)
IF total > = 2000 THEN total = 0: GOSUB
2220
nptotal(cm) = nptotal(cm - 1) + np(cm)
LOCATE 4, 4
PRINT " "
LOCATE 4, 4
PRINT "N°. da Ad. "; cm
LOCATE 5, 4
PRINT " "
LOCATE 5, 4
PRINT "N. Passos :"; np(cm)
LOCATE 6, 4
PRINT " "
LOCATE 6, 4
PRINT "Volume :"; USING "##.###"; volbur /
2500 * np(cm)
LOCATE 7, 4
PRINT ""
LOCATE 7, 4
PRINT "Tot. Passos = "; nptotal(cm)
TOTALX = TOTALX + np(cm)
LOCATE 7, 4
PRINT ""
LOCATE 7, 4
PRINT "Vol. Total = "; USING " ##.###";
volbur / 2500 * nptotal(cm)
GOSUB 2850
TIME1 = TIMER
2060 TIME2 = TIMER
IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 2060
TIMEZZ = TIMER
FOR ne = 1 TO nesis
dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090
LINE (xx, 670)-(xx + 20, 680), 0, BF
x = 1000 / nesis * (ne - 1) + 10
LINE (x, 670)-(x + 20, 680), , BF
xx = x
GOSUB 2350
pz(ne, cm) = DDP
LOCATE 2, 2
PRINT ""
LOCATE 4, 18
PRINT USING " + ####.# mV"; pz(ne, cm)
x = 1000 / nesis * (ne - 1) + nptotal(cm) /
(nesis * 5)
y = 350 + pz(ne, cm) / pp
CIRCLE (x, y), 2
NEXT ne
IF potfin < = pz(1, 0) AND pz(1, cm) < = pz(1,
0) AND pz(1, cm) < potfin THEN GOTO 3010
IF potfin > = pz(1, 0) AND pz(1, cm) > potfin
THEN GOTO 3010
IF (volbur / 2500 * TOTALX) > VOLTOT THEN
GOTO 3010
GOTO 1880

************************************************************
2220 ' ENCHIMENTO DA BURETA
ON ERROR GOTO 2220
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
LOCATE 2, 2
PRINT "ENCHENDO A BURETA"
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "O" + CHR$(13)
PRINT #1, "OIP2500" + CHR$(13)
FOR w = 1 TO 15000
NEXT w
LOCATE 5, 7
PRINT " "
CLOSE
RETURN

2350 ' LEITURA
CLOSE
GOSUB 2940
''ON ERROR GOTO 2350
LOCATE 2, 2
```

```
PRINT SPACE$(30)
LOCATE 2, 2
PRINT "LENDO O POTENCIOMETRO"
CLOSE
OPEN "COM1:1200,N,8,2,BIN" FOR INPUT AS
#1 LEN = 31
FOR t = 1 TO NL
potx$ = (MID$(INPUT$(31, #1), 3, 10))
IF INSTR(potx$, "'") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "C") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "T") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "m") = 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
I$ = MID$(potx$, 1, 1)
K$ = MID$(potx$, 7, 1)
IF I$ = " " OR I$ = "-" THEN GOTO 2510
GOTO 2350
2510IF K$ = "." THEN GOTO 2530
GOSUB 2680
GOTO 2350
2530IF LEN(potx$) < 8 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF VAL(potx$) = 0 THEN GOSUB 2680: GOTO
2350
POT(t) = VAL(MID$(potx$, 1, 8))
NEXT t
DDPT = 0
FOR t = 1 TO NL
DDPT = DDPT + POT(t)
NEXT t
DDP = DDPT / NL
FOR t = 1 TO NL
IF ABS(POT(t) - DDP) > EST THEN SOUND
700, 1: SOUND 200, 1: GOTO 2350
NEXT t
2630''ON ERROR GOTO 2630
LOCATE 2, 2
PRINT ""
RETURN

2680 ' ERRO DE LEITURA
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
BEEP
LOCATE 2, 2
PRINT "ERRO DE LEITURA"
FOR G = 1 TO 10
NEXT G
LOCATE 2, 2
PRINT ""
RETURN

2850'ADIÇÃO
LOCATE 2, 2
PRINT STRING$(30, " ")
LOCATE 2, 2
PRINT "BURETA ADICIONANDO"
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "00D" + MID$(STR$(np(cm)), 2) +
CHR$(13)
SLEEP 10

2940 'REINICIAR COM1
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
2960''ON ERROR GOTO 2960
RETURN

994 'SISTEMA
CLS
9945LINE (13, 5)-(100, 30), , B'SELECTOR
LINE (13, 35)-(100, 60), , B 'POTENCIOMETRO
LINE (185, 10)-(220, 72), , B 'BURETA
LINE (20, 42)-(60, 50), , B'MOSTRADOR Mv
LINE (130, 55)-(175, 70), , B'AGITADOR
LINE (135, 35)-(170, 53), , B 'CUBA
LINE (200, 20)-(205, 60), , BF 'EMBOLO
FOR JJJ = 1 TO nesis
LINE (136 + JJJ * 4, 32)-(138 + JJJ * 4, 50),
, BF 'ELECTRODOS
LINE (137 + JJJ * 4, 32)-(137 + JJJ * 4, 20 -
JJJ * 2) 'CABOS V
LINE (100, 20 - JJJ * 2)-(137 + JJJ * 4, 20 -
JJJ * 2) 'CABOS H
NEXT JJJ
LINE (1, 1)-(245, 130), , B 'BORDER
LINE (10, 85)-(235, 125), , B' COMPUTADOR
LINE (185, 105)-(225, 115), , B'DRIVE a
LINE (185, 90)-(225, 100), , B'DRIVE a
LINE (20, 85)-(25, 125), , BF 'PLACA AD
LINE (10, 90)-(7, 90) 'LIG SEL
LINE (7, 90)-(7, 10)'LIG SEL
LINE (7, 10)-(13, 10) 'LIG SEL
LINE (10, 100)-(5, 100) 'LIG POT
LINE (5, 100)-(5, 40) 'LIG POT
LINE (5, 40)-(13, 40) 'LIG POT
LINE (5, 75)-(210, 75)'LIG BURETA
LINE (210, 75)-(210, 72) 'LIGACAO A BURETA
RETURN

9982 ' teste do selector
 FOR hhj = 14 TO 99
 LINE (hhj, 5)-(99 - hhj + 14, 30), 1,
B'SELECTOR
 LINE (13, 5)-(100, 30), , B'SELECTOR
 NEXT hhj
 RETURN

9981 ' teste do potenciometro
FOR hhj = 21 TO 60
LINE (hhj, 42)-(60 - hhj + 21, 50), 1, BF,
&H123'MOSTRADOR Mv
LINE (hhj, 42)-(60 - hhj + 21, 50), , BF,
&H123'MOSTRADOR Mv
```

```
NEXT hhj
RETURN

997 ' ENCHIMENTO DA BURETA
FOR hy = 21 TO 59 STEP .001
LINE (201, hy)-(204, hy), 1, BF 'EMBOLO
NEXT hy
RETURN

995 'BURETA A DESPEJAR
JIO = 1
FOR hy = 59 TO 21 STEP -.001
LINE (201, hy)-(204, hy), 0, BF 'EMBOLO
NEXT hy
RETURN

996 'elevador
LINE (174, 15)-(178, 50), , BF 'ELEVADOR
LINE (174, 15)-(178, 50), 0, BF 'ELEVADOR
RETURN

630 ' ---------- LAVAR
BURETA 1
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "O" + CHR$(13)
PRINT #1, "OOD2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 995
PRINT #1, "OIP2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 997
PRINT #1, "OOD2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 995
PRINT #1, "OIP2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 997
SOUND 500, 2
RETURN

300**********************************************************************

LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
FOR n = 0 TO cm
v(n) = volbur / 2500 * nptotal(n)
NEXT n


8888'ESCRITA PARA FICHEIRO
CLOSE
FICH$ = MID$(DATE$, 1, 2) + MID$(DATE$,
4, 2) + MID$(TIME$, 1, 2) + MID$(TIME$, 4,
2)
OPEN FICH$ + ".ref" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, "VOLUME INICIAL : "; VOLINI
PRINT #1, "CONCNETRACAO DO TITULANTE
:"; CONTIT
PRINT #1, "VOLUME DA BURETA :"; volbur
PRINT #1, "SELECTOR : " + sel$
PRINT #1, "NUMERO DE ESIS : "; nesis
PRINT #1, "ADICOES : "; ADICOES$
PRINT #1, "INCREMENTO : "; inc
PRINT #1, "VOLUME DE PARAGEM : ";
VOLTOT
PRINT #1, "NUMERO DE LEITURAS : "; NL
PRINT #1, "ESTABILIDADE : "; EST
PRINT #1, "TEMPO DE ESTABILIZACAO : ";
TEMPO
PRINT #1, "VOLUME INICIAL : "; pas
PRINT #1, "FILTRO : "; FILTRO
PRINT #1, "Obs. : "; Obs$
CLOSE
OPEN FICH$ + ".DAT" FOR OUTPUT AS #1
FOR n = 1 TO cm
PRINT #1, USING "+###.### "; v(n);
FOR ne = 1 TO nesis
PRINT #1, USING "+###.### "; pz(ne, n);
NEXT ne
PRINT #1,
NEXT n
CLOSE
GOTO 3000

3000

3120pmax = -9999'*
pmin = 9999 '*
VMAX = -9999'*
VMIN = 9999 '*
3130p1max = -1E+10'*
p1min = 1E+10 '*
p2max = -1E+10'*
p2min = 1E+10 '*
3160 FOR n = 0 TO cm'*
IF v(n) > VMAX THEN VMAX = v(n) '*
IF pz(xx, n) > pmax THEN pmax = pz(xx, n) '*
IF v(n) < VMIN THEN VMIN = v(n) '*
IF pz(xx, n) < pmin THEN pmin = pz(xx, n) '*
3330 NEXT n
3500 LINHA$ = STRING$(80, "-")
 IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT LINHA$
LPRINT " TIT - Titulacoes potenciometricas -
RL/QFSoft"
LPRINT LINHA$
LPRINT DATE$; " - "; TIME$
LPRINT "Volume colocado na cuba :"; VOLINI;
" ml"
LPRINT "Concentracao da solução adicionada
:"; CONTIT; " M"
LPRINT "Volume da bureta do titulante :";
volbur
LPRINT "Incremento de adicoes :"; inc
LPRINT "Volume final da titulacao :"; VOLTOT;
" ml"
LPRINT "Numero de leituras por ponto :"; NL
```

```
LPRINT "Estabilidade de "; EST; " mV"
LPRINT "Intervalo de tempo entre leituras :";
TEMPO; " s"
LPRINT "Numero Inicial de Passos:"; pas
LPRINT "Observações :"; Obs$
 END IF
3660 TEMTOT = TIMER - TIMEI

IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT "Tempo dispendido :"; TEMTOT; " s"
LPRINT LINHA$
END IF
3700 CLOSE
SOUND 400, 1
SOUND 1000, 1
NEXT xx
IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT CHR$(12)
END IF
3923 a$ = INKEY$
LOCATE 23, 74
PRINT "..."
IF a$ = "" THEN 3923
3922LINE (1000, 800)-(1400, 1050), , BF
LOCATE 20, 60
PRINT " 1 - Curva"
LOCATE 21, 60
PRINT " 2 - Imp. Valores"
LOCATE 22, 60
PRINT " 3 - Novo Ensaio"
LOCATE 23, 60
PRINT " 4 - Fim "
3921 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN 3921
IF a$ = "1" THEN
GOSUB 4550
SOUND 800, 1
GOTO 3922
END IF

IF a$ = "2" THEN
GOSUB 5510
SOUND 700, 1
GOTO 3922
END IF

IF a$ = "3" THEN
SOUND 500, 5
SCREEN 0
CLEAR
RUN
END IF
IF a$ = "4" THEN
SOUND 400, 5
CLS
RUN "ps0"
END IF
GOTO 3921
3850 'grafico potencial/volume

3870 CLS
IF impressora$ = "ON" THEN SCREEN 10 ELSE
SCREEN 10
WINDOW SCREEN (0, -50)-(1400, 1100)
LINE (70, 0)-(70, 300)
LINE (70, 300)-(720, 300)
LINE (0, -50)-(1100, 1100), , B
GOSUB 4800

deltap = pmax - pmin
DELTAV = VMAX - VMIN
deltap1 = p1max - p1min
deltap2 = p2max - p2min

FOR n = 70 TO 720 STEP 65
PSET (n, 304)
PSET (n, 306)
NEXT n
IF deltap = 0 THEN deltap = 1
FOR n = 300 TO 10 STEP -300 / deltap *
(deltap / 10)
PSET (69, n)
PSET (69, n)
NEXT n

4040 FOR n = 1 TO cm
x1 = 70 + 630 / DELTAV * v(n - 1)
y1 = 290 + 290 / deltap * pmin - 290 / deltap
* pz(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * v(n)
y2 = 290 + 290 / deltap * pmin - 290 / deltap
* pz(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
4060NEXT n
RETURN


4800'* legenda potencial/volume
LOCATE 9, 20
PRINT "V(mL)"
a$ = "E"
LOCATE 2, 2
PRINT MID$(a$, 1, 1)
4801LOCATE 3, 40
PRINT USING "E(max) = +###.#"; pmax
LOCATE 4, 40
PRINT USING "E(MIN) = +###.#"; pmin
LOCATE 6, 40
PRINT USING "V(min) = ##.###"; VMIN
LOCATE 7, 40
PRINT USING "V(max) = ##.###"; VMAX
RETURN

5260 '
5510 ' ***** listagem de V/P
FOR xx = 1 TO nesis
LINHA2$ = STRING$(60, "-")
LPRINT LINHA2$
LPRINT "N.          VOLUME POTENCIAL
LPRINT LINHA2$
LPRINT USING "0: ##.###"; v(0);
```

```
LPRINT USING "####.##"; pz(xx, 0)
LPRINT USING "1: ##.###"; v(1);
LPRINT USING "####.##"; pz(xx, 1);
LPRINT USING " ##.##^^^^"; p1(xx, 1)
FOR n = 2 TO cm
LPRINT USING "###"; n;
LPRINT ":";
LPRINT USING " ##.####"; v(n);
LPRINT USING " ####.##"; pz(xx, n);
NEXT n
LPRINT LINHA2$
NEXT xx
RETURN

9090 'seleccao de digital output
port% = &H2A0
dat%(0) = port%
dat%(1) = 3
dat%(2) = 3
ER% = 0
FUN% = 0
dat = dat'variavel de transferencia
OUT port% + 0, dat
RETURN
```

APÊNDICE 2

```
11
'*****************************************************
'*          titulacoes ponto a ponto*
'*****************************************************
'
CLS
SCREEN 10
DEFDBL D, M, P, V
TOTALX = 0
CLS
FLAGXXX = 0
KEY OFF
CLEAR
SOUND 600, 1
SOUND 200, 1

CLS

DIM ESI$(6), test$(6), pz(6, 200)
DIM v(200), p1(6, 200), p2(6, 200), POT(100),
np(200)
DIM nptotal(200), max1(6, 200), MAX2(6,
200), PONTOS(6, 200), pe(6, 200)
DIM ESI1$(6), p1min(6), p1max(6), p2min(6),
p2max(6)
DIM pmax(6), pmin(6), xx(6), deltap(6),
deltap1(6), deltap2(6)

RESTORE

DATA "Volume Colocado no Vaso"
DATA " "
DATA " 2.5, 5 ou 10 ml "
DATA "Se usa selector tecle S"
DATA " "
DATA "factor de variação das "
DATA "adições (adic. var.) "
DATA " "
DATA " "
DATA " "
DATA " "
DATA " "

TOTALX = 0

LOCATE 21, 1
PRINT "Titulações Ponto-a-Ponto"
LOCATE 22, 1
PRINT "Ver. 2.0 - Lapa,R/JulXX"; TAB(68);

77LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 20, 1
PRINT STRING$(79, "_")
LOCATE 18, 30
PRINT "Lavamos a Bureta <S/N> "
101 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN GOTO 101
IF a$ = "s" OR a$ = "S" THEN
GOSUB 994
GOSUB 5630
GOTO 77 'LAVAR BURETA 1
END IF
impressora$ = "OFF"
LOCATE 18, 20
PRINT "Saida de resultados na Impressora <S/
N> "
102 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN GOTO 102
IF a$ = "s" OR a$ = "S" THEN impressora$ =
"ON"

CLS
LOCATE 18, 30
PRINT SPACE$(40)
FOR n = 2 TO 16
LOCATE n, 2
PRINT STRING$(38, ".")
NEXT n
LOCATE 21, 1
PRINT "PS-Titulações Ponto-a-Ponto"
LOCATE 22, 1
PRINT "Ver. 2.0 - Lapa,R/Nov90"; TAB(68);
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 20, 1
PRINT STRING$(79, "_")

CLOSE
OPEN "ps.dat" FOR INPUT AS #1
INPUT #1, VOLINI
INPUT #1, CONTIT
INPUT #1, volbur
INPUT #1, sel$
INPUT #1, nesis
INPUT #1, ADICOES$
INPUT #1, inc
INPUT #1, VOLTOT
INPUT #1, potfin
INPUT #1, NL
INPUT #1, EST
INPUT #1, TEMPO
INPUT #1, pas
INPUT #1, FILTRO
INPUT #1, Obs$
CLOSE

LOCATE 18, 40
PRINT " "
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume de amostra (ml) :"
LOCATE 2, 39
PRINT VOLINI
LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao do titulante (M) :"
LOCATE 3, 39
PRINT CONTIT
LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (ml) :"
LOCATE 4, 39
```

```
PRINT volbur

LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 40
PRINT sel$

LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
LOCATE 6, 39
PRINT nesis

LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V> :"
LOCATE 7, 40:
PRINT ADICOES$

LOCATE 8, 2
PRINT "Incremento de adicoes (UA):"
LOCATE 8, 39
PRINT inc

LOCATE 9, 2
PRINT "Volume total de titulante (ml) :"
LOCATE 9, 39
PRINT VOLTOT

LOCATE 10, 2
PRINT "Potencial final (mV) :"
LOCATE 10, 39
PRINT potfin

LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
LOCATE 11, 39
PRINT NL

LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 12, 39
PRINT EST

LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO

LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
LOCATE 14, 39
PRINT pas

LOCATE 15, 2
PRINT "Filtro (% PM) :"
LOCATE 15, 39
PRINT FILTRO

LOCATE 16, 2
PRINT "Obs :"
LOCATE 16, 40
PRINT Obs$


LOCATE 19, 40: PRINT "tecle [ENTER] se
O.K.ou entao [1-W]"
790 a$ = INKEY$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF a$ = "" THEN GOTO 790
IF a$ = CHR$(13) THEN GOTO 1100
IF ASC(a$) > 20 AND ASC(a$) < 150 THEN
GOTO 456
GOTO 790

456 LOCATE 19, 40
PRINT " "

RESTORE

LOCATE 17, 40
PRINT " "

LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume de amostra (ml) :"
4566LOCATE 2, 39
INPUT " ", VOLINI
IF VOLINI = 0 THEN VOLINI = 25
LOCATE 2, 39
PRINT VOLINI
LOCATE 2, 2
PRINT "Volume de amostra (ml) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF VOLINI = 0 THEN GOTO 4566

457 LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao do titulante (M) :"
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
4577LOCATE 3, 39
INPUT " ", CONTIT
IF CONTIT = 0 THEN CONTIT = .1
LOCATE 3, 39
PRINT CONTIT
LOCATE 3, 2
PRINT "Concentracao do titulante (M) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF CONTIT = 0 THEN GOTO 4577

458 LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (M) : "
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
4567LOCATE 4, 39
```

```
INPUT " ", volbur
IF volbur = 0 THEN volbur = 5
LOCATE 4, 39
PRINT volbur
LOCATE 4, 2
PRINT "Volume da bureta (M) : "
IF volbur = .5 OR volbur = 1 OR volbur = 2.5
OR volbur = 5 OR volbur = 10 THEN GOTO
4559
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
GOTO 4567

4559LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$

4599LOCATE 5, 39
PRINT " "; sel$
LOCATE 5, 40
PRINT sel$
LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 39
INPUT " ", sel$
IF LEN(sel$) = 0 THEN 4599
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF sel$ = "s" OR sel$ = "S" THEN GOTO 45
GOTO 441

45LOCATE 5, 2
PRINT "Selector <S/N> : "
LOCATE 5, 40
PRINT sel$
LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
READ a$
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 6, 39
INPUT " ", nesis
441 LOCATE 6, 2
PRINT "N°. DE ESIs (1-6) : "
IF nesis = 0 THEN nesis = 1
IF nesis > 6 THEN nesis = 6
LOCATE 6, 39
PRINT nesis
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$

459 LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V>:"
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$

4519LOCATE 7, 40:
INPUT "", ADICOES$
LOCATE 7, 2
PRINT "Adicoes Fixas ou Variaveis <F/V>:"
IF ADICOES$ = "" THEN ADICOES$ = "V"
LOCATE 7, 40
PRINT ADICOES$
IF LEFT$(ADICOES$, 1) = "F" OR
LEFT$(ADICOES$, 1) = "f" THEN GOTO 461
IF LEFT$(ADICOES$, 1) = "v" OR
LEFT$(ADICOES$, 1) = "V" THEN GOTO 460
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
GOTO 4519

460 LOCATE 8, 2

PRINT "Incremento de adicoes (UA) :"
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
LOCATE 10, 50
READ a$
PRINT a$
4605LOCATE 8, 39
INPUT " ", inc
IF inc = 0 THEN inc = 2
LOCATE 8, 39
PRINT inc
LOCATE 8, 2
PRINT "Incremento de adicoes (UA) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF inc = 0 THEN GOTO 4605

461 LOCATE 9, 2

PRINT "Volume total de titulante (ml) :"
LOCATE 9, 50
READ a$
PRINT a$
READ a$
LOCATE 10, 50
PRINT a$
LOCATE 9, 39
INPUT " ", VOLTOT
IF VOLTOT = 0 THEN VOLTOT = volbur
LOCATE 9, 39
PRINT VOLTOT
LOCATE 9, 2
PRINT "Volume total de titulante (ml) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
IF VOLTOT = 0 THEN GOTO 461

462 LOCATE 10, 2

PRINT "Potencial final (mV) :"
LOCATE 10, 39
INPUT " ", potfin
```

```
LOCATE 10, 2
PRINT "Potencial final (mV) :"
LOCATE 10, 39
PRINT potfin
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
463 LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
LOCATE 11, 39
INPUT " ", NL
IF NL = 0 THEN NL = 2
LOCATE 11, 39
PRINT NL
LOCATE 11, 2
PRINT "Numero de leituras :"
IF NL < 2 THEN GOTO 463
LOCATE 11, 39
PRINT NL
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 12, 39
INPUT " ", EST
IF EST = 0 THEN EST = 1
LOCATE 12, 39
PRINT EST
LOCATE 12, 2
PRINT "Criterio de estabilidade (SD mV) :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
READ a$
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 13, 39
INPUT " ", TEMPO
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO
LOCATE 13, 2
PRINT "Espera apos adicao (s) :"
LOCATE 13, 39
PRINT TEMPO
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
READ a$
LOCATE 9, 50
PRINT a$
LOCATE 14, 39
8866INPUT " ", pas
IF pas = 0 THEN pas = volbur / 1000
IF pas > volbur THEN GOTO 8866
LOCATE 14, 2
PRINT "Adição Inicial (ml) :"
LOCATE 14, 39
PRINT pas
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$

LOCATE 15, 2
PRINT "Filtro (%pm) : "
LOCATE 15, 39
INPUT " ", FILTRO
LOCATE 15, 39
PRINT FILTRO
LOCATE 15, 2
PRINT "Filtro (%pm) : "
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$
LOCATE 16, 2
PRINT "Obs :"
LOCATE 16, 39
INPUT " ", Obs$
LOCATE 16, 2
PRINT "OBS :"
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$

1050 LOCATE 19, 40
PRINT "tecle [ENTER] se O.K.ou entao [1-W] "
1052a$ = INKEY$
LOCATE 20, 69
PRINT TIME$

IF a$ = CHR$(13) THEN GOTO 1100
IF a$ = "" THEN GOTO 1052
IF ASC(a$) > 20 AND ASC(a$) < 150 THEN
GOTO 456
GOTO 1052

1100CLOSE
OPEN "ps.dat" FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, VOLINI
PRINT #1, CONTIT
PRINT #1, volbur
PRINT #1, sel$
PRINT #1, nesis
PRINT #1, ADICOES$
PRINT #1, inc
PRINT #1, VOLTOT
PRINT #1, potfin
PRINT #1, NL
PRINT #1, EST
PRINT #1, TEMPO
PRINT #1, pas
PRINT #1, FILTRO
PRINT #1, Obs$
CLOSE


1 CLS
```

```
REM testes
'*************************************************************************
GOSUB 994
CLOSE
OPEN "COM1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
PRINT #1, "0ID2500" + CHR$(13)
GOSUB 995
PRINT #1, "0IP2500" + CHR$(13)
GOSUB 997

1500PRINT #1, "0" + CHR$(13)
CLOSE
GOSUB 994
GOSUB 9981
99101
REM on eRROR GOTO 99101
CLOSE
OPEN "COM1:1200,N,8,2" FOR INPUT AS #1
FOR t = 1 TO 2
GOSUB 994
GOSUB 9981
INPUT #1, test$(t)
FOR yyy = 1 TO 320
NEXT yyy
NEXT t
'IF VAL(MID$(test$(INT(RND * 3)), 3, 8)) = 0
THEN GOTO 1501
GOTO 1600

1501SOUND 1000, 1
SOUND 800, 1
SOUND 600, 1
GOTO 1500

1600CLOSE
GOSUB 994
GOSUB 9982

FOR xx = 1 TO nesis
dat = 2 ^ (xx + 5)
GOSUB 9090
GOSUB 9982
NEXT xx

CLS

pas = 2500 * pas / volbur

LOCATE 1, 2
PRINT "Titulações ponto-a-ponto"
LOCATE 2, 2
PRINT "Ver. 2.0.H. - Lapa,R./NovXX"
WINDOW (0, 0)-(1001, 1001)

LINE (0, 920)-(400, 1000), , B
LINE (410, 710)-(995, 1000), , B

FOR x = 0 TO 1000 STEP INT(1000 / nesis +
1)
LINE (x, 0)-(INT(x + 1000 / nesis - 5), 700), , B
NEXT x

FOR x = 0 TO 995 STEP 12
PSET (x, 350)
NEXT x

LOCATE 2, 35
PRINT "Vol. Inic.: "; VOLINI;
PRINT TAB(55); "Conc. Tit. : "; CONTIT
LOCATE 3, 35
PRINT "Vol. Bur. : "; volbur;
PRINT TAB(55); "Selector :"; sel$
LOCATE 4, 35
PRINT "N°. ESIs: "; nesis;
PRINT TAB(55); "Adiçoes:"; ADICOES$
LOCATE 5, 35
PRINT "Incremento: "; inc;
PRINT TAB(55); "Vol. Final : "; VOLTOT
LOCATE 6, 35
PRINT "N°. Leit. : "; NL;
PRINT TAB(55); "Estabili.: "; EST
LOCATE 7, 35
PRINT "Intervalo : "; TEMPO;
PRINT TAB(55); "Adic. Ini. : "; pas

LINE (0, 705)-(400, 915), , B
LINE (0, 920)-(400, 1000), , BF
LINE (0, 920)-(400, 1000), 0, BF
LINE (0, 920)-(400, 1000), , B

TIMEI = TIMER
xx = 5
cm = 0

TIME1 = TIMER
1720TIME2 = TIMER
IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 1720
np(0) = 0
nptotal(cm) = 0
total = 0

FOR ne = 1 TO nesis
dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090
GOSUB 2350' leitura de potencial nl vezes

pz(ne, cm) = DDP
IF ABS(pz(1, cm)) > 300 THEN pp = 3 ELSE
pp = 1
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
```

```
LOCATE 2, 2
PRINT "ESI("; ne; ") ="; : PRINT USING
"+####.# mV"; pz(ne, cm)
NEXT ne

1780cm = cm + 1
np(cm) = pas
nptotal(cm) = pas
total = total + pas

GOSUB 2850'************ ADICAO INICIAL

TIME1 = TIMER
1830TIME2 = TIMER

IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 1830

FOR ne = 1 TO nesis

dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090

GOSUB 2350'**********************
LEITURA DO POTENCIAL

pz(ne, cm) = DDP

x = 1000 / nesis * (ne - 1) + nptotal(cm) /
(nesis * 5)
y = 350 + pz(ne, cm) / pp
CIRCLE (x, y), 2

NEXT ne

1880cm = cm + 1

SOUND 200, 1
SOUND 400, 1

IF ADICOES$ = "F" OR ADICOES$ = "f"
THEN np(cm) = pas: GOTO 1910
dd = ABS(pz(1, cm - 2) - pz(1, cm - 1))
IF dd >= 1 THEN
np(cm) = INT(((np(cm - 1) * inc + 5) /
(ABS(ABS(pz(1, cm - 2) - pz(1, cm - 1))))) + 1
SOUND 200, .1
END IF

IF dd < 1 THEN
np(cm) = INT(((np(cm - 1) * inc + 10))) + 1
SOUND 400, .5
END IF

1910IF np(cm) > 2000 THEN np(cm) = 2000:
total = 0: GOSUB 2220

total = total + np(cm)

IF total >= 2000 THEN total = 0: GOSUB
2220 '******fill bur
nptotal(cm) = nptotal(cm - 1) + np(cm)

LOCATE 4, 4
PRINT " "
LOCATE 4, 4
PRINT "N°. da Ad. "; cm

LOCATE 5, 4
PRINT " "
LOCATE 5, 4
PRINT "N. Passos :"; np(cm)

LOCATE 6, 4
PRINT " "
LOCATE 6, 4
PRINT "Volume :"; USING "##.###"; volbur /
2500 * np(cm)

LOCATE 7, 4
PRINT ""
LOCATE 7, 4

PRINT "Tot. Passos ="; nptotal(cm)
TOTALX = TOTALX + np(cm)

LOCATE 7, 4
PRINT ""
LOCATE 7, 4
PRINT "Vol. Total = "; USING " ##.###";
volbur / 2500 * nptotal(cm)

GOSUB 2850
'**********************************dis-
pense

TIME1 = TIMER
2060TIME2 = TIMER

IF TIME2 - TIME1 < TEMPO THEN GOTO 2060

TIMEZZ = TIMER

FOR ne = 1 TO nesis

dat = 2 ^ (ne + 5)
GOSUB 9090

LINE (xx, 670)-(xx + 20, 680), 0, BF
x = 1000 / nesis * (ne - 1) + 10
LINE (x, 670)-(x + 20, 680), , BF
xx = x

GOSUB 2350 '*** leitura de potencial nl vezes

pz(ne, cm) = DDP
LOCATE 2, 2
PRINT ""
LOCATE 4, 18
PRINT USING "+####.# mV"; pz(ne, cm)

x = 1000 / nesis * (ne - 1) + nptotal(cm) /
(nesis * 5)
```

```
y = 350 + pz(ne, cm) / pp
CIRCLE (x, y), 2
NEXT ne

IF potfin < = pz(1, 0) AND pz(1, cm) < = pz(1,
0) AND pz(1, cm) < potfin THEN GOTO 3010
IF potfin > = pz(1, 0) AND pz(1, cm) > potfin
THEN GOTO 3010

IF (volbur / 2500 * TOTALX) > VOLTOT THEN
GOTO 3010 '****** tracado das curvas

GOTO 1880

*****************************************************
2220'*********************************
SUB DE ENCHIMENTO DA BURETA

''ON ERROR GOTO 2220
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
LOCATE 2, 2
PRINT "ENCHENDO A BURETA"

CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
PRINT #1, "0IP2500" + CHR$(13)

FOR w = 1 TO 15000
NEXT w

LOCATE 5, 7
PRINT " "
CLOSE
RETURN


2350'***************** SUB DE LEITURA

CLOSE
GOSUB 2940 '******** LIMPEZA DO CANAL

''ON ERROR GOTO 2350
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)

LOCATE 2, 2
PRINT "LENDO O POTENCIOMETRO"

CLOSE
OPEN "COM1:1200,N,8,2,BIN" FOR INPUT AS
#1 LEN = 31

FOR t = 1 TO NL
potx$ = (MID$(INPUT$(31, #1), 3, 10))
IF INSTR(potx$, "'") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "C") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "T") > 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF INSTR(potx$, "m") = 0 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350

I$ = MID$(potx$, 1, 1)
K$ = MID$(potx$, 7, 1)

IF I$ = " " OR I$ = "-" THEN GOTO 2510

GOTO 2350

2510IF K$ = "." THEN GOTO 2530

GOSUB 2680 '*********************
ERRO DE LEITURA

GOTO 2350

2530IF LEN(potx$) < 8 THEN GOSUB 2680:
GOTO 2350
IF VAL(potx$) = 0 THEN GOSUB 2680: GOTO
2350

POT(t) = VAL(MID$(potx$, 1, 8))

NEXT t

DDPT = 0

FOR t = 1 TO NL
DDPT = DDPT + POT(t)
NEXT t
DDP = DDPT / NL
FOR t = 1 TO NL
IF ABS(POT(t) - DDP) > EST THEN SOUND
700, 1: SOUND 200, 1: GOTO 2350
NEXT t

2630''ON ERROR GOTO 2630
LOCATE 2, 2
PRINT ""
RETURN

*****************************************************

2680'*********************************
SUB ERRO DE LEITURA
LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
BEEP
LOCATE 2, 2
PRINT "ERRO DE LEITURA"
FOR G = 1 TO 10
NEXT G

LOCATE 2, 2
PRINT ""

RETURN
```

```
2850'************SUB DE DISPENSE
LOCATE 2, 2
PRINT STRING$(30, " ")
LOCATE 2, 2
PRINT "BURETA ADICIONANDO"
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0OD" + MID$(STR$(np(cm)), 2) +
CHR$(13)

FOR w = 1 TO np(cm) * 3
NEXT w
'*************************************************************

2940'*************************LIMPEZA
DO CANAL

CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "0" + CHR$(13)
2960''ON ERROR GOTO 2960

RETURN

9999'*** CONTROLO DO SELECTOR

RETURN

994
CLS
9945LINE (13, 5)-(100, 30), , B'SELECTOR
LINE (13, 35)-(100, 60), , B 'POTENCIOMETRO
LINE (185, 10)-(220, 72), , B 'BURETA
LINE (20, 42)-(60, 50), , B'MOSTRADOR Mv

LINE (130, 55)-(175, 70), , B'AGITADOR
LINE (135, 35)-(170, 53), , B 'CUBA
LINE (200, 20)-(205, 60), , BF 'EMBOLO
FOR JJJ = 1 TO nesis
LINE (136 + JJJ * 4, 32)-(138 + JJJ * 4, 50),
, BF 'ELECTRODOS
LINE (137 + JJJ * 4, 32)-(137 + JJJ * 4, 20 -
JJJ * 2) 'CABOS V
LINE (100, 20 - JJJ * 2)-(137 + JJJ * 4, 20 -
JJJ * 2) 'CABOS H
NEXT JJJ
LINE (1, 1)-(245, 130), , B 'BORDER
LINE (10, 85)-(235, 125), , B' COMPUTADOR
LINE (185, 105)-(225, 115), , B'DRIVE a
LINE (185, 90)-(225, 100), , B'DRIVE a
LINE (20, 85)-(25, 125), , BF 'PLACA AD
LINE (10, 90)-(7, 90) 'LIG SEL
LINE (7, 90)-(7, 10)'LIG SEL
LINE (7, 10)-(13, 10) 'LIG SEL
LINE (10, 100)-(5, 100) 'LIG POT
LINE (5, 100)-(5, 40) 'LIG POT
LINE (5, 40)-(13, 40) 'LIG POT
LINE (5, 75)-(210, 75)'LIG BURETA
LINE (210, 75)-(210, 72) 'LIGACAO A BURETA
RETURN

9982REM teste do selector
 FOR hhj = 14 TO 99
 LINE (hhj, 5)-(99 - hhj + 14, 30), 1,
B'SELECTOR
 LINE (13, 5)-(100, 30), , B'SELECTOR
 NEXT hhj
 RETURN

9981REM teste do potenciometro
FOR hhj = 21 TO 60
LINE (hhj, 42)-(60 - hhj + 21, 50), 1, BF,
&H123'MOSTRADOR Mv
LINE (hhj, 42)-(60 - hhj + 21, 50), , BF,
&H123'MOSTRADOR Mv
NEXT hhj
RETURN

997'bureta a encher
FOR hy = 21 TO 59 STEP .001
LINE (201, hy)-(204, hy), 1, BF 'EMBOLO
NEXT hy
RETURN

995 'BURETA A despejar JIO = 1
FOR hy = 59 TO 21 STEP -.001
LINE (201, hy)-(204, hy), 0, BF 'EMBOLO
NEXT hy
RETURN

5000 RETURN

996'elevador
LINE (174, 15)-(178, 50), , BF 'ELEVADOR
LINE (174, 15)-(178, 50), 0, BF 'ELEVADOR
RETURN

310'*************************************************************

LOCATE 2, 2
PRINT SPACE$(30)
LOCATE 2, 2
PRINT "Calculo de Volumes ..."

FOR n = 0 TO cm
v(n) = volbur / 2500 * nptotal(n)
NEXT n


8888'************************************
FICHEIRO DE RESULTADOS

CLOSE
FICH$ = MID$(DATE$, 1, 2) + MID$(DATE$,
4, 2) + MID$(TIME$, 1, 2) + MID$(TIME$, 4,
2)

OPEN FICH$ + ".ref" FOR OUTPUT AS #1
```

```
PRINT #1, "VOLUME INICIAL : "; VOLINI
PRINT #1, "CONCNETRACAO DO TITULANTE
:"; CONTIT
PRINT #1, "VOLUME DA BURETA :"; volbur
PRINT #1, "SELECTOR : " + sel$
PRINT #1, "NUMERO DE ESIS : "; nesis
PRINT #1, "ADICOES : "; ADICOES$
PRINT #1, "INCREMENTO : "; inc
PRINT #1, "VOLUME DE PARAGEM : ";
VOLTOT
PRINT #1, "NUMERO DE LEITURAS : "; NL
PRINT #1, "ESTABILIDADE : "; EST
PRINT #1, "TEMPO DE ESTABILIZACAO : ";
TEMPO
PRINT #1, "VOLUME INICIAL : "; pas
PRINT #1, "FILTRO : "; FILTRO
PRINT #1, "Obs. : "; Obs$

CLOSE
OPEN FICH$ + ".DAT" FOR OUTPUT AS #1

FOR n = 1 TO cm
 PRINT #1, USING "+###.### "; v(n);
FOR ne = 1 TO nesis

PRINT #1, USING "+###.### "; pz(ne, n);
NEXT ne
PRINT #1,
NEXT n

CLOSE

GOTO 3000 'tratamento numerico

5630 ' ---------- LAVAR
BURETA 1
CLOSE
OPEN "com1:2400,e,7,2,asc" FOR OUTPUT
AS #1
PRINT #1, "N" + CHR$(13)
PRINT #1, "0" + CHR$(13)

PRINT #1, "00D2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 995

PRINT #1, "0IP2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 997

PRINT #1, "00D2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 995

PRINT #1, "0IP2500" + CHR$(13)
SOUND 200, 4
GOSUB 997
SOUND 500, 2

RETURN
```

```
'3000 '***** TRATAMENTO NUMERICO
*************************************************************
FOR xx = 1 TO nesis

3011 FOR n = 0 TO cm'*
v(n) = volbur / 2500 * nptotal(n) '*
3030 NEXT n
'*
3040 FOR n = 1 TO cm'*

IF ABS(v(n) - v(n - 1)) <> 0 THEN '*
p1(xx, n) = ABS((pz(xx, n) - pz(xx, n - 1)) /
(v(n) - (v(n - 1))))'*
END IF'*

3060 NEXT n '*

3070 FOR n = 1 TO cm - 1'*
vmeda = (v(n + 1) + v(n)) / 2
vmedb = (v(n) + v(n - 1)) / 2
deltae1 = (pz(xx, n + 1) - pz(xx, n))
deltae2 = (pz(xx, n) - pz(xx, n - 1))
p2(xx, n) = (deltae1 - deltae2) / (vmeda -
vmedb)'*
3090 NEXT n '*

3120pmax = -9999'*
pmin = 9999 '*
VMAX = -9999'*
VMIN = 9999 '*
'*
3130p1max = -1E+10'*
p1min = 1E+10 '*
p2max = -1E+10'*
p2min = 1E+10 '*
'*
3160 FOR n = 0 TO cm'*
IF v(n) > VMAX THEN VMAX = v(n) '*
IF pz(xx, n) > pmax THEN pmax = pz(xx, n) '*
IF v(n) < VMIN THEN VMIN = v(n) '*
IF pz(xx, n) < pmin THEN pmin = pz(xx, n) '*
IF n > 0 THEN '*
IF p1(xx, n) > p1max THEN p1max = p1(xx, n)
IF p1(xx, n) < p1min THEN p1min = p1(xx, n)
IF n < cm THEN
IF p2(xx, n) > p2max THEN p2max = p2(xx, n)
IF p2(xx, n) < p2min THEN p2min = p2(xx, n)
END IF
END IF
3330 NEXT n '*

3360 *****ordenacao

3380 FOR n = 1 TO cm - 1
max1(xx, n) = p1(xx, n)
PONTOS(xx, n) = n
3410 NEXT n

3440 FOR n = 1 TO cm
FOR m = n TO cm
```

```
IF max1(xx, m) > max1(xx, n) THEN
SWAP max1(xx, m), max1(xx, n): SWAP
PONTOS(xx, m), PONTOS(xx, n)
END IF
NEXT m
3480 NEXT n

3500 LINHA$ = STRING$(80, "-")
 IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT LINHA$
LPRINT " TIT - Titulacoes potenciometricas -
RL/QFSoft"
LPRINT LINHA$
LPRINT DATE$; " - "; TIME$
LPRINT "Volume de amostra :"; VOLINI; " ml"
LPRINT "Concentracao do titulante :"; CONTIT;
" M"
LPRINT "Volume da bureta do titulante :";
volbur
LPRINT "Incremento de adicoes :"; inc
LPRINT "Volume final da titulacao :"; VOLTOT;
" ml"
LPRINT "Potencial final da titulacao :"; potfin; "
mV"
LPRINT "Numero de leituras por ponto :"; NL
LPRINT "Estabilidade de "; EST; " mV"
LPRINT "Intervalo de tempo entre leituras :";
TEMPO; " s"
LPRINT "Numero Inicial de Passos:"; pas
LPRINT "Filtro :"; FILTRO; "%"
LPRINT "OBSRES :"; Obs$
 END IF

3660 TEMTOT = TIMER - TIMEI

IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT "Tempo de titulacao :"; TEMTOT; " s"
LPRINT LINHA$
END IF

3700 CLOSE

IF cm >= 10 THEN eqs = 10 ELSE eqs = cm
3820 GOSUB 5040 ' CLASSICO
SOUND 400, 1
SOUND 1000, 1

GOSUB 3850
998 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN 998
SOUND 200, 1
SOUND 300, 1

NEXT xx
IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT CHR$(12)
END IF
3923 a$ = INKEY$
LOCATE 23, 74
PRINT "..."
IF a$ = "" THEN 3923

3922LINE (1000, 800)-(1400, 1050), , BF
LOCATE 20, 60
PRINT " 1 - 3 Curvas"
LOCATE 21, 60
PRINT " 2 - Imp. Valores"
LOCATE 22, 60
PRINT " 3 - Nova Titulação"
LOCATE 23, 60
PRINT " 4 - FIM "
3921 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN 3921
IF a$ = "1" THEN
GOSUB 4550
SOUND 800, 1
GOTO 3922
END IF

IF a$ = "2" THEN
GOSUB 5510
SOUND 700, 1
GOTO 3922
END IF

IF a$ = "3" THEN
SOUND 500, 5
SCREEN 0
CLEAR
GOTO 11
END IF

IF a$ = "4" THEN
SOUND 400, 5
CLS
RUN "ps0"
END IF
GOTO 3921
3850 'grafico potencial/volume

3870 CLS
IF impressora$ = "ON" THEN SCREEN 10 ELSE
SCREEN 10
WINDOW SCREEN (0, -50)-(1400, 1100)
LINE (70, 0)-(70, 300)
LINE (70, 300)-(720, 300)
LINE (0, -50)-(1100, 1100), , B
GOSUB 4800

deltap = pmax - pmin
DELTAV = VMAX - VMIN
deltap1 = p1max - p1min
deltap2 = p2max - p2min

FOR n = 70 TO 720 STEP 65
PSET (n, 304)
PSET (n, 306)
NEXT n
IF deltap = 0 THEN deltap = 1
```

```
FOR n = 300 TO 10 STEP -300 / deltap *
(deltap / 10)
PSET (69, n)
PSET (69, n)
NEXT n

4040 FOR n = 1 TO cm
x1 = 70 + 630 / DELTAV * v(n - 1)
y1 = 290 + 290 / deltap * pmin - 290 / deltap
* pz(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * v(n)
y2 = 290 + 290 / deltap * pmin - 290 / deltap
* pz(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
4060NEXT n

'*************************************************************
4100'* 1a derivada/volume
4120
FOR n = 70 TO 720 STEP 65
PSET (n, 301 + 350)
PSET (n, 302 + 350)
NEXT n
IF deltap1 = 0 THEN deltap1 = 1
passs = -300 / deltap1 * (deltap1 / 10)

FOR n = 650 TO 350 STEP passs
PSET (69, n)
PSET (67, n)
NEXT n

4210LINE (70, 350)-(70, 650)
4220LINE (70, 650)-(720, 650)

4240FOR n = 2 TO cm - 1
x1 = 70 + 630 / DELTAV * (v(n - 2) + (v(n -
1) - v(n - 2)))
y1 = 650 + 300 / deltap1 * p1min - 300 /
deltap1 * p1(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * (v(n - 1) + (v(n) -
v(n - 1)))
y2 = 650 + 300 / deltap1 * p1min - 300 /
deltap1 * p1(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
4260NEXT n

LINE (70, 0)-(70, 300)
LINE (70, 650)-(720, 650)
GOSUB 4870
'*************************************************************
4330 '2a derivada/volume
4340
4350
LINE (70, 700)-(70, 1000)
LINE (70, 1000)-(720, 1000)

GOSUB 4940

FOR n = 70 TO 720 STEP 65
PSET (n, 1005)
PSET (n, 1004)
NEXT n
IF deltap2 = 0 THEN deltap2 = 1
passs = -300 / deltap2 * (deltap2 / 10)

4430FOR n = 1000 TO 700 STEP passs
PSET (65, n)
PSET (66, n)
NEXT n

FOR n = 3 TO cm
x1 = 70 + 630 / DELTAV * v(n - 1)
y1 = 1000 + 300 / deltap2 * p2min - 300 /
deltap2 * p2(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * v(n)
y2 = 1000 + 300 / deltap2 * p2min - 300 /
deltap2 * p2(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
4510NEXT n
RETURN

4550 '***************** 3 curvas/volume
*************************************

4570 CLS
FOR xx = 1 TO nesis
LINE (0, -50)-(1100, 1100), , B
LOCATE 23, 42
PRINT "V(mL)"
a$ = "E"

LOCATE 12, 2
PRINT MID$(a$, 1, 1)

passs = 300 / DELTAV * (DELTAV / 10)
FOR n = 70 TO 718 STEP passs
PSET (n, 1005)
PSET (n, 1004)
NEXT n

passs = -1000 / deltap * (deltap / 10)
FOR n = 1000 TO 0 STEP passs
PSET (69, n)
PSET (69, n)
NEXT n

LINE (70, 0)-(70, 1000)
LINE (70, 1000)-(720, 1000)

4700 FOR n = 1 TO cm
x1 = 70 + 630 / DELTAV * v(n - 1)
y1 = 1000 + 1000 / deltap * pmin - 1000 /
deltap * pz(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * v(n)
y2 = 1000 + 1000 / deltap * pmin - 1000 /
deltap * pz(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
IF n < 2 THEN GOTO 4760
```

```
x1 = 70 + 630 / DELTAV * (v(n - 2) + (v(n -
1) - v(n - 2)))
y1 = 1000 + 1000 / deltap1 * p1min - 1000 /
deltap1 * p1(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * (v(n - 1) + (v(n) -
v(n - 1)))
y2 = 1000 + 1000 / deltap1 * p1min - 1000 /
deltap1 * p1(xx, n)

LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA

IF n > cm - 1 THEN GOTO 4760

x1 = 70 + 630 / DELTAV * v(n - 1)
y1 = 1000 + 1000 / deltap2 * p2min - 1000 /
deltap2 * p2(xx, n - 1)
x2 = 70 + 630 / DELTAV * v(n)
y2 = 1000 + 1000 / deltap2 * p2min - 1000 /
deltap2 * p2(xx, n)
LINE (x1, y1)-(x2, y2), , , &HAAAA
4760NEXT n
GOSUB 4801
lop = cm
IF lop > 20 THEN lop = 20
FOR n = 1 TO lop
IF pe(xx, n) <= 0 THEN GOTO 5182
IF ABS(pe(xx, n) - pe(xx, n - 1)) < .005 THEN
GOTO 5182
LOCATE n, 55
PRINT "PE("; n; ") ="; : PRINT USING "##.###
mL"; pe(xx, n);
IF pe(xx, n) / pe(xx, n) < 0 THEN GOTO 5182
PRINT USING " - ###%"; max1(xx, n) * 100 /
max1(xx, 1)
5182NEXT n
SOUND 400, 1
SOUND 1000, 1
3432 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN 3432
SOUND 200, 1
SOUND 300, 1
NEXT xx
34321 a$ = INKEY$
IF a$ = "" THEN 34321
SOUND 200, 1
SOUND 300, 1
RETURN

4800'* legenda potencial/volume
LOCATE 9, 20
PRINT "V(mL)"
a$ = "E"
LOCATE 2, 2
PRINT MID$(a$, 1, 1)
4801LOCATE 3, 40
PRINT USING "E(max) = +###.#"; pmax
LOCATE 4, 40
PRINT USING "E(MIN) = +###.#"; pmin
LOCATE 6, 40
PRINT USING "V(min) = ##.###"; VMIN
LOCATE 7, 40
PRINT USING "V(max) = ##.###"; VMAX
RETURN

4870'********************** legenda de
ge 1ª derivada ******************

a$ = "1a."
LOCATE 12, 2
PRINT a$

LOCATE 12, 40
PRINT USING "1ª(max) = #.#^^^^"; p1max
LOCATE 13, 40
PRINT USING "1ª(min) = #.#^^^^"; p1min
RETURN

4940'*legenda 2 derivada
a$ = "2a."
LOCATE 19, 2
PRINT a$
LOCATE 19, 40
PRINT USING "2ª(max) = #.#^^^^"; p2max
LOCATE 20, 40
PRINT USING "2ª(min) = #.#^^^^"; p2min

RETURN

5040 ' CLASSICO
CLS
xxx = max1(xx, 1)

FOR n = 1 TO cm - 1
IF PONTOS(xx, n) = 1 AND n < 4 THEN
PRINT "PONTO DE EQUIVALENCIA"; n; " NAO
CALCULAVEL "
IF impressora$ = "ON" THEN
 LPRINT "PONTO DE EQUIVALENCIA"; n; "
NAO CALCULAVEL":
 END IF
 END IF

dd = (FILTRO / 100 * xxx)
ee = max1(xx, n)

IF ee < dd THEN 5130
aa = v(PONTOS(xx, n))
bb = v(PONTOS(xx, n))
cc = v(PONTOS(xx, n) + 1)
dd = p2(xx, PONTOS(xx, n))
ee = p2(xx, PONTOS(xx, n))
ff = p2(xx, PONTOS(xx, n) + 1)
IF ee - ff = 0 THEN 5130
pe(xx, n) = aa + ((bb - cc) * dd) / (ee - ff)

5130
NEXT n
```

```
FOR n = 1 TO cm
IF pe(xx, n) - pe(xx, n - 1) < .005 THEN GOTO
5180

PRINT "PE("; n; ") ="";
PRINT USING "##.### mL"; pe(xx, n);
PRINT USING " - ###%"; max1(xx, n) * 100 /
max1(xx, 1)
PRINT
IF impressora$ = "ON" THEN
LPRINT "PE("; n; ") = ";
LPRINT USING "##.### mL"; pe(xx, n);
LPRINT USING " - ###.#%"; max1(xx, n) *
100 / max1(xx, 1)
END IF
5180NEXT n
RETURN

5260 '
5510 ' ***** listagem de V/P/P1/P2
FOR xx = 1 TO nesis
LINHA2$ = STRING$(60, "-")
LPRINT LINHA2$
LPRINT "N.VOLUMEPOTENCIAL 1a.
DERIVADA2a. DERIVADA"
LPRINT LINHA2$

LPRINT USING "0: ##.###"; v(0);
LPRINT USING "####.##"; pz(xx, 0)
LPRINT USING "1: ##.###"; v(1);
LPRINT USING "####.##"; pz(xx, 1);
LPRINT USING " ##.##^^^^"; p1(xx, 1)

FOR n = 2 TO cm
LPRINT USING "###"; n;
LPRINT ":";
LPRINT USING " ##.####"; v(n);
LPRINT USING " ####.##"; pz(xx, n);
LPRINT USING " ##.##^^^^"; p1(xx, n);
LPRINT USING "##.##^^^^"; p2(xx, n)
NEXT n
LPRINT LINHA2$
NEXT xx
RETURN

9090 'seleccao de digital output
port% = &H2A0
dat%(0) = port%
dat%(1) = 3
dat%(2) = 3
ER% = 0
FUN% = 0
dat = dat'variavel de transferencia
OUT port% + 0, dat
RETURN
```

APÊNDICE 3

```
'-----------------------
'   CONVERSOR/ REGISTADOR
'-----------------------
DECLARE SUB ecran ()
DECLARE SUB IFS (a$, escala!,
caneta!, slope!, e0!, integral!, dif!)
DECLARE SUB xis (se!)
DIM a%(11000), B%(11000)
SCREEN 11
port% = &H220
WINDOW (0, 0)-(1000, 10000)
CLOSE 1
OPEN "dados.reg" FOR OUTPUT AS #1
CALL ecran
GOSUB receber
y = 9000
inicio = TIMER
caneta = 1
escala = 0
slope = 4000
INPUT "Declive: ",declive
INPUT "Eo:",zero
e0 = x
CALL IFS(a$, escala, caneta, slope, e0, integral,
dif)
t = TIMER: t1 = t
N = 0
delta = -9999
22 a$ = INKEY$
IF a$ <> "" THEN
CALL IFS(a$, escala,
caneta, slope, e0, integral, dif)
ENDIF
GOSUB receber
IF x > 900 THEN x = 900
IF x < 200 THEN x = 200
LINE (x1, 9600)-(x1, 9300), 0
IF caneta = 1 THEN
LINE (x, 9600)-(x, 9300)
PSET (x1, y1), 0
IF N > 0 THEN
IF x > delta AND dif = 1 THEN
delta = x
END IF
IF x1 < x AND x > 550 THEN
delta = -99999
LOCATE 3, 75
PRINT USING "###.#"; x33 * 1000
END IF
LINE -(x, y)
END IF
END IF
x1 = x
y1 = y
GET (200, 1000)-(900, 9020), a%
GET (920, 1000)-(1000, 9400), B%
IF TIMER - t1 > escala THEN
t1 = TIMER
PUT (200, 990), a%, PSET
PUT (920, 990), B%, PSET
CALL xis(se)
END IF
IF TIMER - t > 30 THEN
t = TIMER
LINE (200, 9000)-(900, 9000), 14, , &H1111
END IF
LOCATE 3, 2
REM PRINT USING "t: #####.# "; TIMER -
inicio
IF inicio > TIMER THEN inicio = TIMER
N = N + .01
GOTO 22
END

'-----------------------
'          Aquisição e cálculo
'-----------------------
receber:
GOSUB enviar:
FOR can = 2 TO 0 STEP -1
dta = 0
NL = 50
FOR N3 = 1 TO NL
OUT port% + 10, can
OUT port% + 11, 1
Dh% = INP(port% + 5)
DL% = INP(port% + 4)
dta = dta + (Dh% * 256 + DL% - 8192) * 2 /
16384
NEXT N3
OUT port% + 11, 0
x33 = dta / NL
x = 10^((-x33-zero)/declive) * slope + e0 +
550
LOCATE 2 + can, 2
PRINT USING "E: +####.#"; x33 * 1000
PRINT #1, TIMER, x33 * 1000
NEXT can
FOR tt = 1 TO 100: NEXT tt
RETURN
'-----------------------
'              ECRAN
'-----------------------
SUB ecran
LINE (190, 900)-(910, 9200), , B
FOR N = 900 TO 8000 STEP 1350
LINE (0, N)-(180, N + 800), , B
NEXT N
LOCATE 6, 2
PRINT " Ganho:"
LOCATE 10, 2
PRINT " Zero:"
LOCATE 14, 2
PRINT " Int.:"
LOCATE 26, 2
PRINT " mm/s:"
LOCATE 18, 2
```

```
PRINT " Max.:"
LOCATE 22, 2
PRINT " Reg.:"

LOCATE 1, 1
PRINT "1 +X 2 -X 3 +Ganho 4 -Ganho 5
+Eo 6 -Eo R +/-Reg D - +/-Dif I +/-Int"
LINE (0, 9700)-(1000, 10000), , B
END SUB

'------------------------
 IFS
'------------------------
SUB IFS (a$, escala, caneta, slope, e0, integral,
dif)
IF a$ = "1" THEN escala = escala - .1
IF a$ = "2" THEN escala = escala + .1
IF escala < 0 THEN escala = 0
IF UCASE$(a$) = "B" THEN RUN "reg1"
IF UCASE$(a$) = "R" THEN
IF caneta = 0 THEN caneta = 1 ELSE caneta
= 0
END IF
LOCATE 23, 8
IF caneta = 1 THEN PRINT " ON"
ELSE
PRINT "OFF"
endif
IF a$ = "3" THEN slope = slope + 100
IF a$ = "4" THEN slope = slope - 100
IF a$ = "5" THEN e0 = e0 + 100
IF a$ = "6" THEN e0 = e0 - 100
LOCATE 7, 6
PRINT USING "+##.###"; slope / 100
LOCATE 11, 6
PRINT USING "+####"; e0
LOCATE 27, 6
PRINT USING "##.##"; .2 / (escala + .2)
IF UCASE$(a$) = "I" THEN
IF integral = 0 THEN
integral = 1
 ELSE
integral = 0
END IF
LOCATE 15, 8
IF integral = 1 THEN
PRINT " ON"
ELSE
PRINT "OFF"
ENDIF
IF UCASE$(a$) = "D" THEN
IF dif = 0 THEN
dif = 1
ELSE
dif = 0
END IF
LOCATE 19, 8
IF dif = 1 THEN PRINT " ON" ELSE PRINT
"OFF"
END SUB

'------------------------
'                XIS
'------------------------
SUB xis (se)
IF se = 0 THEN
FOR n1 = 200 TO 900 STEP 70
PSET (n1, 9000)
NEXT
END IF
IF se = 0 THEN se = 1 ELSE se = 0
END SUB
```