

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final  
da Tese de Mestrado defendida por  
Afonso Silva Mendes e aprovada pela  
Comissão Julgadora.

10.03.86

W. Oliveira

"DETERMINAÇÃO ENTALPIMÉTRICA DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM CALCÁRIOS USANDO-SE UM ENTALPÍMETRO DE FLUXO CONTÍNUO"

Tese de Mestrado

Afonso Silva Mendes

Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

Fevereiro - 1986

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

"Por favor, saberá dizer-me onde devo ir agora?"  
"Depende sobretudo de aonde queres chegar" - disse o gato  
"Não me importa muito aonde..." - disse Alice  
"Então não importa a direção que vais" - disse o gato  
"...desde que chegues a alguma parte", acrescentou Alice

(Lewis Carroll, "Alice no País das Maravilhas")

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Wallace Alves de Oliveira pela dedicação e incentivo na orientação deste trabalho.
- Ao Prof.Dr. Célio Pasquini pela inestimável ajuda na parte técnica desta pesquisa.
- Aos colegas do Grupo de Química Analítica do prédio novo pela ajuda e incentivo.
- À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP e de modo particular ao INSTITUTO DE QUÍMICA pelas facilidades concedidas.
- À UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPa pela oportunidade oferecida.
- À CAPES/PICD pela bolsa concedida.
- À Ana Lúcia pelo excelente trabalho datilográfico.
- Ao Sidney e à Eliane pela confecção dos desenhos.
- Ao pessoal da oficina e biblioteca pela presteza e atenção dedicada.
- A todos que, direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho a minha gratidão.

## ÍNDICE

	página
RESUMO .....	i
SUMMARY .....	ii
<u>CAPÍTULO 1</u> .....	1
Introdução .....	1
1.1. Histórico .....	1
1.2. Métodos Gerais de Determinação .....	5
1.2.1. Determinação de Cálcio .....	5
1.2.2. Determinação de Magnésio .....	6
1.3. Métodos Entalpimétricos .....	7
1.3.1. Uso Analítico da Entalpietria .....	7
1.3.2. O Uso de Reações de Precipitação e Complexação com Métodos Entalpimétricos .....	8
1.3.2.1. Reações de Precipitação .....	8
1.3.2.2. Reações de Complexação .....	11
1.4. Fundamentos da Entalpietria de Fluxo .....	13
1.5. Rochas Calcárias .....	16
1.6. Objetivo e Natureza do Trabalho .....	18
<u>CAPÍTULO 2</u> .....	19
PARTE EXPERIMENTAL .....	19
2.1. Descrição da Aparentagem .....	19
2.2. Sistema Elétrico de Medida .....	21
2.3. Tipos de Configurações Usadas .....	22
2.4. Colunas de Reação .....	23
2.5. Entalpietria de Pico .....	24
2.6. Reagentes e Soluções .....	25
2.6.1. Solução de Ácido Clorídrico 1:1 .....	25
2.6.2. Ácido Nítrico Concentrado .....	25
2.6.3. Solução Padrão de Cálcio 400 mM .....	25
2.6.4. Solução Tampão de Borato $5 \times 10^{-3}$ M pH 8,0 .....	25

	página
2.6.5. Solução de Oxalato de Amônio 0,20 M pH 8,00 ....	26
2.6.6. Solução Padrão de Magnésio 400 mM .....	26
2.6.7. Solução Padrão de Ferro 0,125 M .....	26
2.6.8. Solução Padrão de Alumínio 0,05 M .....	27
2.6.9. Solução de Ácido Clorídrico 6N .....	27
2.6.10. Solução de Hidróxido de Sódio a 10% .....	27
2.6.11. Solução de Na <sub>2</sub> -EDTA 0,20 M .....	28
2.6.12. Solução de Cloreto de Amônio - Hidróxido de Amônio pH 10 .....	28
2.6.13. Solução de Na <sub>2</sub> -EDTA 0,20 M pH 10 .....	28
2.6.14. Solução de Mg-EDTA 0,20 M pH 10 .....	29
2.6.15. Solução de Cloridrato de Hidroxilamina a 10% ...	29
2.6.16. Solução de Trietanolamina a 40% e Cianeto de Potássio a 6% .....	29
2.6.17. Solução de Indicador Vermelho de Metila .....	30
2.6.18. Solução de Hidróxido de Amônio 1:1 .....	30
2.6.19. Solução Tampão de Borato 10 <sup>-2</sup> M pH 9,18 .....	30
2.6.20. Solução de Na <sub>2</sub> -EDTA 0,20 M pH 9,18 .....	30
2.6.21. Solução de Oxalato de Amônio a 10% .....	31
2.6.22. Solução de Ácido Clorídrico a 1% .....	31
2.6.23. Solução de Molibdato de Amônio a 10% .....	31
2.7. Solubilização de Amostras Certificadas e Amostras em Estudo .....	32
<u>CAPÍTULO 3</u> .....	33
DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO .....	33
3.1. Reação de Precipitação com Oxalato de Amônio .....	33
3.2. Influência da Acidez na Reação de Complexação com Na <sub>2</sub> -EDTA .....	38
3.3. Reação de Complexação com Na <sub>2</sub> -EDTA .....	40
3.4. Determinação da Concentração de Trabalho do Mg-EDTA	42

3.5. Reação de Complexação com Mg-EDTA .....	44
3.6. Vantagens no Uso de Mg-EDTA .....	45
3.7. Efeito de Interferentes .....	46
3.8. Determinação de Cálcio .....	49
3.8.1. Procedimento Analítico .....	49
3.8.2. Levantamento da Curva Padrão de Cálcio Usando-se Mg-EDTA .....	51
3.8.3. Determinação de Cálcio nas Amostras .....	52
3.8.4. Cálculos .....	54
3.8.5. Resultados .....	54
3.8.6. Discussão .....	57
<u>CAPÍTULO 4</u> .....	58
DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO .....	58
4.1. Experiências Preliminares .....	58
4.1.1. Reações de Precipitação do Cálcio .....	58
4.1.1.1. Reação de Precipitação do Cálcio com Oxalato de Amônia .....	59
4.1.1.2. Reação de Precipitação de Cálcio com Molibdato de Amônio .....	60
4.2. Reação Complexométrica do Magnésio com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ....	61
4.2.1. Influência da Acidez na Reação de Complexação do Magnésio com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ .....	62
4.3. Determinação Conjunta de Cálcio e Magnésio com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$	64
4.3.1. Procedimento Analítico .....	64
4.3.1.1. Levantamento das Curvas Padrão para Cálcio e pa ra Magnésio .....	64
4.3.1.2. Equação Entalpimétrica para o Cálcio .....	65
4.3.1.3. Equação Entalpimétrica para o Magnésio .....	66
4.3.1.4. Determinação do Sinal Entalpimétrico Total ....	66

	página
4.4. Determinação da Concentração de Magnésio .....	67
4.4.1. Estudo Analítico de Amostras Sintéticas .....	69
4.5. Determinação de Magnésio nas Amostras de Calcário..	71
4.5.1. Procedimento Analítico .....	71
4.6. Resultados Comparativos Empregando-se Outros Méto - dós Analíticos .....	73
4.6.7. Discussão .....	74
Conclusão .....	76
Bibliografia .....	77

## RESUMO

"DETERMINAÇÃO ENTALPIMÉTRICA DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM CALCÁRIOS USANDO-SE UM ENTALPÍMETRO DE FLUXO CONTÍNUO".

Autor: AFONSO SILVA MENDES

Orientador: WALACE ALVES DE OLIVEIRA

Instituição: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - 1986

No presente trabalho descreve-se a determinação de cálcio e magnésio em calcários, usando-se um Entalpímetro de Fluxo Contínuo desenvolvido no Instituto de Química da UNICAMP. O aparelho empregado é composto de uma bomba peristáltica, um injetor proporcional, dois termistores do sistema diferencial de detecção termométrica, dispostos dentro de um banho de água; uma ponte de Wheatstone e um registrador potenciométrico.

Para a determinação de cálcio foram realizados estudos das potencialidades do método empregando-se reações de precipitação com oxalato de amônio e reações de complexação com  $\text{Na}_2$ -EDTA e Mg-EDTA. Conforme as condições de trabalho e os resultados alcançados, optou-se pela reação de complexação com Mg-EDTA. Para tanto, foram analisadas amostras sintéticas, certificadas e amostras de calcários de fontes diversas. Esta determinação apresentou uma precisão e exatidão de 1,0% e uma velocidade analítica de 100 amostras/hora.

Como no caso do cálcio, na determinação de magnésio foram feitos estudos de aplicação do método proposto, usando-se reações de complexação com  $\text{Na}_2$ -EDTA. Inicialmente foi estudada a possibilidade de uso da precipitação prévia do cálcio presente por meio de oxalato de amônio e de molibdato de amônio. Fez-se a determinação conjunta de cálcio e magnésio usando-se complexação com  $\text{Na}_2$ -EDTA. Sabendo-se a quantidade de cálcio presente na amostra, pode-se quantificar o magnésio. Para a avaliação da aplicabilidade do método foram usadas as mesmas amostras testadas para o cálcio. O erro relativo médio alcançado foi da ordem de 4,0% para amostras com teor de MgO maior do que 10%, e maior, para amostras com teor de MgO inferior a 10%. A velocidade analítica foi da ordem de 100 amostras/hora.

Os resultados obtidos com o método entalpimétrico foram comparados com os alcançados por outros métodos.

## SUMMARY

Determination of calcium and magnesium in limestone using a flow enthalpimeter is described. The apparatus consists of a peristaltic pump, a proportional injector, two twin thermistors, a Wheatstone bridge and a strip-chart recorder. The injector, the flow manifolds and the temperature-sensing elements are immersed in an insulated water bath.

For the determination of calcium, preliminary studies were undertaken using the precipitation reaction with ammonium oxalate and the complexation with  $\text{Na}_2$ -EDTA and Mg-EDTA. After these studies, the experimental procedure chosen was based on complexation with Mg-EDTA. In order to test the method, determination of calcium was performed in synthetic, certified and other samples. Precision and accuracy was found to be equal to 1.0% and the analytical rate was 100 samples per hour.

For the determination of magnesium, initial tests were conducted investigating the possibility of using the complexation reaction with  $\text{Na}_2$ -EDTA and the previous separation of calcium by means of precipitation with ammonium oxalate and ammonium molybdate. In the final procedure, the complexation reaction with  $\text{Na}_2$ -EDTA was chosen to give the amount of both calcium and magnesium. Then, magnesium is found by difference, since the percentage of calcium is known. Results of several determinations indicate an average error around 4% for samples with MgO higher than 10%. The uncertainty increases for samples having MgO lower than 10%. The analytical rate is about 100 samples per hour.

The results of the enthalpimetric method were compared with those found by other techniques such as volumetry (by complexation) atomic absorption and flame photometry.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. Histórico

O crescente progresso da Química durante as últimas décadas tem fornecido à Química Analítica um grande número de novos reagentes, novos métodos e novos instrumentos, possibilitando a solução de muitos problemas analíticos. Ao mesmo tempo, a crescente demanda de análises, vem exigindo maior velocidade de execução, precisão e exatidão. No entanto, a escolha de um método adequado entre os inúmeros citados na literatura pode ser muito difícil devido a novos problemas que podem surgir, tornando necessário o desenvolvimento de novos métodos de análises, muitas vezes completamente diferentes.

Para fazer frente à demanda crescente das análises devido ao desenvolvimento científico que se observa na atualidade, há a necessidade de um aperfeiçoamento constante das técnicas analíticas existentes, bem como a criação de novos métodos com o intuito de adequá-los para processos rápidos de análises. Para que um método analítico possa ser desenvolvido de modo rápido e preciso torna-se muitas vezes necessário uma automação. Isto permite executar uma análise de modo reproduzível e exato, a alta velocidade e baixo custo, comparativamente com análises executadas através de processos manuais. Elimina-se, assim, falhas humanas passíveis de ocorrer nas diversas etapas de um procedimento analítico. (1)

Muito embora os calores de reação tenham por muito tempo sido considerados como indicadores de reação<sup>(2)</sup>, a técnica de titulação termométrica passou algum tempo sem grande aplicação na química analítica. Este fato estava associado ao processo lento da medida de temperatura utilizando os termômetros de Beckmann, que se constituíam num sério obstáculo para o incremento desta técnica. Como exemplo, pode ser citado que, a primeira titulação termométrica foi desenvolvida em 1913 por Bell e Cowell<sup>(3)</sup>. Neste trabalho a titulação do ácido cítrico por hidróxido de amônio foi feita num frasco Dewar provido com um agitador, através de um trabalhoso processo de adição de incremento do titulante de uma bureta, medindo a variação de temperatura ocorrida após cada adição com um termômetro de Beckmann. Como consequência, os resultados alcançados estavam sujeitos a várias fontes de erro, tais como tempo de resposta, pontos de inflexões que não refletiam os valores verdadeiros devido a acentuada capacidade de calor e a baixa condutividade do bulbo de vidro do termômetro, as trocas de calor entre a solução e o ambiente, etc. Também, a sensibilidade dos termopares metálicos, ou termômetros de resistência, para registrar as variações de frações de grau que são importantes nas titulações termométricas deixam muito a desejar. Entretanto, com o advento relativamente recente dos termistores, considerável progresso foi obtido. Os termistores são semicondutores compostos de uma mistura de óxidos (Fe, Mn, Ni, Co, etc.) que apresentam um coeficiente de temperatura negativo (cerca de  $-4\%/K$ ) e capacidade calorífica mínima. Estes sensores de temperatura têm resposta rápida e serviram de base para todos os avanços ocorridos no campo da titulação termométrica. Esta inovação foi introduzida por Linde, Rogers e Hume<sup>(4)</sup> num trabalho publicado em 1953. O uso dos termisto

res tem se mostrado tão eficiente que os processos manuais usando termômetros estão gradativamente caindo em desuso, e poucos são citados na literatura mais recente. Com esse avanço, a titulação termométrica tem sido extensivamente usada como um instrumento analítico de vasta aplicação. Como por exemplo, tem-se a determinação do calor de diluição, calor de reação, calor de solução, reações ácido-base, reações de precipitação, reações de complexação, solventes orgânicos, etc., permitindo uma determinação quantitativa, rápida e precisa.

Se o calor de uma reação é conhecido, é possível determinar a quantidade de um dos reagentes, adicionando-se um excesso do outro reagente, e medindo-se o calor posto em jogo pela reação. Este princípio está relacionado aos métodos analíticos que se referem à titulação termométrica ou seja à Titulação Entalpimétrica descrita por Dutoit e Grobet<sup>(2)</sup>. Neste caso, trata-se de um método manual em que o titulante é adicionado em pequenas e iguais quantidades, a intervalos iguais, ao titulado contido num frasco Dewar provido com um agitador; quando o equilíbrio é alcançado, a temperatura é lida por meio de um termômetro. A Entalpietria de Injecção Direta, introduzida em 1964 por Wasilewski, Pei e Jordan<sup>(5)</sup> nada mais é do que o uso do método do calorímetro, onde um volume do titulante de concentração mais alta, é adicionado rapidamente ao titulado, de tal modo que a reação se processa completa e rapidamente. Em vez da variação de temperatura ( $\Delta T$ ), o desbalanceamento de voltagem ( $\Delta E$ ) no sistema ponte-termistor, pode ser também usado para a determinação da concentração do titulado. A Entalpietria de Fluxo Contínuo (EFC) é uma modificação das análises entalpimétricas descritas por Priestley, Sebborn e Selman<sup>(6)</sup> e consiste na passagem dos reagentes através de uma cela de medi-

da à velocidade constante; a concentração do titulante é estequiometricamente maior do que a do titulado e se processam as reações; o sistema ponte-termistor registra o desbalanceamento de voltagem ( $\Delta E$ ) que é usado para a determinação da concentração do analisado. Diversos livros, revistas e artigos citando a titulação termométrica como um instrumento analítico, estão disponíveis na literatura. (7-18).

O número crescente de determinações de cálcio e magnésio em inúmeros materiais, reveste-se de importância devido ao fato dos mesmos serem componentes importantes de um grande número de produtos naturais e artificiais. Especialmente em rochas calcárias, esta determinação apresenta grande interesse, pois está intimamente relacionada com o uso deste minério na indústria de cimento, cal, vidro, fundente de metalurgia, corretivo de solos, ornamentos, etc. Os métodos analíticos clássicos para a análise desses materiais são lentos, consomem tempo e estão sujeitos a falhas humanas; os métodos instrumentais envolvem equipamentos caros, muitas vezes fora do alcance de muitos laboratórios de porte médio.

Procurou-se, então, aplicar a técnica de Entalpimetria de Fluxo Contínuo (EFC) como uma alternativa que seja ao mesmo tempo, rápida, precisa e barata. Deste modo a metodologia desenvolvida poderia ser utilizada em qualquer laboratório analítico, tendo em vista que a montagem do instrumento é relativamente barata, comparada com os equipamentos modernos e sofisticados disponíveis no mercado.

Neste capítulo, são apresentadas considerações introdutórias referentes aos métodos analíticos existentes na literatura para a determinação desses materiais, bem como informações correlacionadas com o trabalho que será descrito nos capítulos seguintes.

## 1.2. Métodos Gerais de Determinação

Cálcio e magnésio podem ser determinados usando-se vários métodos dentre os quais destacam-se os seguintes:

### 1.2.1. Determinação de Cálcio

O método gravimétrico<sup>(19-23)</sup> consiste na precipitação do cálcio de soluções ligeiramente ácidas, livres de interferentes (Al, Fe, carbonatos, fosfatos, sílica, etc.), através do oxalato de amônio. O precipitado obtido, ao passar por uma fase de aquecimento, sofre decomposição sendo comumente expresso como óxido ou carbonato, que são as formas mais estáveis.

No método titulométrico<sup>(19-21, 24-28)</sup>, o reagente mais empregado atualmente na determinação de cálcio, é o complexante e tileno diamino tetracetato di-sódico ( $\text{Na}_2$ -EDTA), tendo inclusive substituído completamente os métodos clássicos (gravimétricos, permanganométricos) hoje em dia, usados apenas como informações para conhecimento acadêmico. Entre outros complexantes também utilizados pode ser citado o ácido bis-aminoetil-glicol-eter-N,N,N',N' tetraacético (EGTA)<sup>(26)</sup> que além de ser seletivo para a determinação de cálcio, não exige uma separação prévia (normalmente precipitação) do magnésio como no caso quando se usa o  $\text{Na}_2$ -EDTA. Entretanto, uma das desvantagens no seu uso, está relacionada ao elevado preço, comparativamente com o  $\text{Na}_2$ -EDTA.

Entre os métodos instrumentais podem ser ressaltados os que usam as técnicas descritas a seguir.

A absorção atômica<sup>(20, 28-30)</sup> consiste na vaporização de uma solução contendo cálcio; a luz de excitação desse elemento

passa através da chama e o grau de absorção é usado como medida da concentração do elemento estudado.

Na fotometria de chama (12, 19, 20, 28, 30, 31) os átomos do elemento contido na solução são introduzidos e excitados na chama, sendo que a medida da intensidade da linha espectral está relacionada com o número de átomos presentes no meio e consequentemente na solução.

Na espectroscopia de emissão (12, 20, 29-31) os átomos neutros ou íons monoatômicos da amostra quando excitados térmica ou eletricamente, emitem radiações com comprimento de onda característicos na região do ultravioleta ou visível. A medida da intensidade de radiação permite determinar a concentração do elemento presente.

A fluorescência de raio-X (20, 29-31) consiste na absorção de raios-X pela amostra, com a formação de íons excitados. Estes, ao retornarem ao estado fundamental, emitem raios-X que são registrados e posteriormente computados para determinar-se a concentração do elemento.

A polarografia (12, 20, 24, 29-31) se constitui na interpretação das curvas de corrente-voltagem obtidas quando soluções de espécies eletroativas são eletrolizadas em celas formadas de um microeletrodo polarizável e um eletrodo auxiliar não-polarizável. Assim, a análise da onda polarográfica obtida permite a avaliação da concentração do elemento desejado.

### 1.2.2. Determinação de Magnésio

Tal como no caso da determinação de cálcio, tem-se para o magnésio inúmeros métodos de determinação, tais como: o método

do gravimétrico (19, 22, 23, 28) que consiste em utilizar-se o filtrado da determinação do cálcio, tornando-o ligeiramente ácido. Adiciona-se fosfato de amônio, mais hidróxido de amônio e agita-se até a precipitação do fosfato de magnésio. O precipitado obtido sofre aquecimento obtendo-se o pirofosfato de magnésio e expressando-se o resultado como óxido. No método titulométrico (21, 22, 25-28) o reagente mais usado é o complexante etileno diamino tetracetato di-sódico ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ) (21, 25, 26). Neste método o magnésio normalmente é obtido por diferença.

No caso dos métodos instrumentais, exceto a fotometria de chama, podem ser empregadas as mesmas técnicas que são usadas para a determinação de cálcio.

### 1.3. Métodos Entalpimétricos

#### 1.3.1. Uso Analítico da Entalpietria

Dois métodos analíticos distintos baseados na medida da variação de temperatura provocada pela variação de entalpia ( $\Delta H$ ) que acompanha as reações têm sido desenvolvidas nas últimas três décadas. O primeiro e mais amplamente usado destes métodos é, de acordo com uma convenção informal, denominado de Titulação Termométrica (32). Este método utiliza a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) para detectar o ponto final das titulações do mesmo modo como as variações de condutância e corrente limite são usadas para determinar o ponto final nas titulações condutométricas e amperométricas. As Titulações Termométricas têm sido muito usadas para determinar ácidos (33), bases (34), espécies redox (35), precipitantes (36) e a formação de espécies complexas (37), tanto em soluções simples

como em misturas com concentrações variando de 1 a 100 mM, com uma precisão de 0,1 a 10%. Os principais requisitos que devem ser levados em consideração para que uma titulação termométrica possa ser usada com sucesso são: a) a entalpia da reação deve ser razoavelmente grande ( $\Delta H > 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ); b) a reação deve ser relativamente rápida, levando-se em consideração o tempo de análise e a velocidade de transferência de calor do sistema adiabático empregado.

O segundo método que se baseia na medida de  $\Delta H$  é a Entalpiometria de Injeção Direta (EID)<sup>(5)</sup>, cujo desenvolvimento é mais recente. Utiliza a medida da variação de temperatura ( $\Delta T$ ), resultante da reação total da amostra com o reagente, cuja magnitude está diretamente relacionada com a concentração da amostra. Sob condições de capacidade de calor constante (C), a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) num sistema adiabático ideal representa uma medida linear das quantidades que reagem num processo estequiométrico. Este princípio simples é a base da Entalpiometria de Injeção Direta (EID). É um método de aplicação universal. Portanto, qualquer processo rápido que envolve um calor de reação,  $\Delta H > 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  é acessível, seja ele endotérmico ou exotérmico. As inúmeras reações que tem sido usadas em titulações termométricas podem, em princípio, ser adaptadas à Entalpiometria de Injeção Direta. Esta técnica está relacionada à titulação termométrica da mesma maneira como a polarografia e a fotometria estão relacionadas às titulações amperométricas e fotométricas, respectivamente.

### 1.3.2. O Uso de Reações de Precipitação e Complexação com Métodos Entalpiométricos.

#### 1.3.2.1. Reações de Precipitação

Praticamente qualquer reação de precipitação que seja relativamente rápida e específica, ou seletiva em um meio adequado, pode ser usada para uma determinação termométrica. O método clássico de precipitação com oxalato de amônio, para a determinação de cálcio, tem também sido estudado intensivamente como um método termométrico devido ao fato da reação ser rápida e exotérmica. Este procedimento foi relatado em 1929 por Mayr e Fisch (38), provando ser de interesse para a determinação de cálcio em calcários. Entretanto, a presença de magnésio interfere, devido a problemas de coprecipitação, adsorção, etc. Em 1955, Chatterji (39), usou uma titulação termométrica descontínua, ponto-a-ponto, usando um termômetro Beckmann como sensor de temperatura. O minério era dissolvido em ácido clorídrico e, após diluições, tratado com excesso de cloreto de amônio seguido por hidróxido de amônio até a completa precipitação de Fe(III), Al e Ti(IV). O pH da solução foi ajustado para o valor 4, usando-se ácido acético e aferido a um volume adequado. Uma alíquota foi titulada empregando-se uma solução de oxalato de amônio de concentração conhecida, tendo sido obtida uma precisão de 1%.

Outro estudo termométrico para a determinação de cálcio empregando o método gravimétrico usando-se o oxalato de amônio como precipitante, foi desenvolvido por Jordan e Billigham em 1961 (36). Neste trabalho, foi abordado o comportamento cinético do cálcio e magnésio. Uma das dificuldades na determinação de cálcio na presença de magnésio é devido à semelhança de propriedades apresentadas por estes dois metais. Na titulação termométrica realizada por estes dois pesquisadores, foi observado que, em condições experimentais específicas (temperatura, capacidade de calor, etc.), cálcio e magnésio, em soluções diluídas e tamponadas, pro-

duziam curvas de titulação termométrica diferentes. Baseados neste comportamento, foi desenvolvido um método para a determinação quantitativa de cálcio na presença de magnésio. Uma curva de titulação termométrica, quase-isotérmica dos íons de magnésio com oxalato de amônio foi obtida não tendo sido observada a formação de precipitado. Por outro lado, a titulação dos íons de cálcio com o mesmo titulante, mostrou uma curva de titulação termométrica ascendente, ocorrendo ao mesmo tempo a formação de um precipitado. Este método provou sua viabilidade para a análise de calcários usando-se amostras sintéticas e amostras padrão, tendo sido obtida uma precisão de  $\pm 1,5\%$ .

A principal vantagem da titulação termométrica envolvendo reações de precipitação sobre os métodos gravimétricos clássicos é que ela elimina a necessidade de digestão, filtração, lavagem e secagem do precipitado antes de fazer a medida física do mesmo. O ganho de tempo tem recomendado o método para muitos trabalhos e para um grande número de precipitantes. Como desvantagem, temos um problema de natureza física ou, mecânica, tendo em vista que no transcorrer da titulação, o termistor pode sofrer um revestimento com algum precipitado. Isto pode provocar alterações na detecção do ponto final, tendo em vista que a baixa condução térmica do precipitado aumenta de modo acentuado o tempo de resposta do termistor. Como consequência, a zona de reação pode passar pelo sensor (termistor) antes que qualquer calor tenha sido liberado. Assim, o calor gerado na reação de precipitação não é transferido prontamente ao termistor devido à obstrução provocada pelo precipitado.

### 1.3.2.2. Reações de Complexação

Provavelmente, um dos reagentes mais amplamente empregados ( $\pm$  95%) em titulações complexométricas, em análises inorgânicas no momento é o ácido etileno-diamino tetra-acético (EDTA)<sup>(26)</sup>, usado sob a forma do sal di-sódico devido à baixa solubilidade do ácido. Este reagente combina-se geralmente como um ligante hexadentado (podendo em alguns casos agir como um ligante pentadentado) dando origem a formação de um complexo solúvel<sup>(26)</sup>.

Existem dois métodos relativamente fáceis para a determinação do calor de quelação de um íon metálico e um complexante. Jordam e Alleman<sup>(37)</sup> determinaram o calor de formação de alguns complexos metal-EDTA. Para a calibração do equipamento usado, foi processada a titulação do ácido clorídrico com hidróxido de sódio. Com isso, puderam calcular o calor de quelação após a obtenção de uma constante térmica para o equipamento. Também, é possível obter-se o calor de quelação usando-se por exemplo o  $\text{Na}_2$ -EDTA, o mesmo equipamento, uma solução de um metal de concentração conhecida, e um complexante conhecido, obtendo-se um valor satisfatório para a entalpia de reação.

Jordam e Alleman<sup>(37)</sup> realizaram diversos estudos sobre a titulação de metais (cálcio, cádmio, cobalto, magnésio, níquel, etc.) com EDTA, obtendo uma precisão dentro de 1%. Pode-se observar que do mesmo modo como nas reações de precipitação, nas reações de complexação os metais apresentam comportamento diferenciado quanto à quantidade de calor posto em jogo. Assim, existem metais que, ao reagirem com  $\text{Na}_2$ -EDTA, apresentam reações exotérmicas, como por exemplo, cálcio, bário, chumbo, ferro, etc., enquanto que outros apresentam reações endotérmicas, como por exemplo,

magnésio, alumínio, lítio, etc. Pode-se assim, ter curvas exotérmicas e endotérmicas, de acordo com o metal ou metais em estudo.

Considerando-se os valores da constante de estabilidade e do calor de formação do complexo metal-EDTA<sup>(17)</sup>, pode-se deduzir que é possível realizar-se a titulação da mistura de metais de modo que, cada um seja determinado na solução na ordem decrescente dos valores das constantes de estabilidade.

Um trabalho importante foi elaborado por Jordam e Alle<sup>u</sup>mann em 1957<sup>(37)</sup>. Titulando uma solução equimolar de cálcio e magnésio com EDTA, obtiveram uma precisão de 0,4% para o cálcio e de 2% para o magnésio. O significado maior deste trabalho, resulta da importância desses elementos no campo industrial. O uso do método termométrico, permitiu a determinação sequencial de cálcio e magnésio na mesma alíquota da solução. Embora, a diferença entre seus calores de quelação seja de menos de quatro ordens de grandeza, sua determinação tornou-se possível tendo em vista o fato de que, enquanto a reação para o cálcio é exotérmica ( $\Delta H_{Ca} = -23,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), para o magnésio é endotérmica ( $\Delta H_{Mg} = + 20,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Priestley, tentou a titulação de uma solução contendo uma mistura de ferro, cálcio, alumínio, magnésio e bário. Os pontos finais obtidos através da curva não estavam de acordo com a quantidade dos metais presentes. Esta alteração provavelmente foi provocada pela diferença de velocidade de reação e alguma ionização dos metais do mesmo modo como pode ocorrer nos métodos clássicos<sup>(17)</sup>.

A titulação termométrica usando  $\text{Na}_2$ -EDTA apresenta algumas vantagens, tais como o tempo de reação, não há necessidade do uso de indicadores, e o uso de titulante não padronizado, bastando para tanto que haja certeza de que o mesmo esteja numa concentração superior à dos elementos em estudo. Como desvantagens

podem ser citadas a ação de metais interferentes e o controle rigoroso de pH no transcorrer da titulação, visto que as soluções com pH diferentes ao interagirem provocam a geração de calor.

#### 1.4. Fundamentos da Entalpimetria de Fluxo

A Entalpimetria de Fluxo Contínuo<sup>(40,41)</sup> está baseada no princípio da medida da entalpia gerada pela passagem dos reagentes líquidos através de uma cela de detecção.

Equação Geral:



onde, A é a amostra; B é o reagente; P é o produto; x, y e z são os números de moles;  $[\text{A}] \ll [\text{B}]$ .

Considerando-se inicialmente o sistema estático, é possível estabelecer-se as seguintes relações:

$$n_{\text{P}} = \frac{z}{x} n_{\text{A}} \quad (1.2)$$

onde,  $n_{\text{P}}$  é o número de moles do produto (P) formado;  $n_{\text{A}}$  é o número de moles da amostra (A) presente na solução.

Assim, o calor gerado será:

$$Q_{\text{H}} = n_{\text{P}} \Delta H \quad (1.3)$$

onde,  $Q_{\text{H}}$  é o calor produzido no decorrer da formação de n moles do produto e  $\Delta H$  a variação de entalpia. Também,

$$Q_{\text{T}} = C_{\text{S}} \Delta T \quad (1.4)$$

onde,  $Q_{\text{T}}$  é o calor produzido num sistema adiabático de capacidade de calor ( $C_{\text{S}}$ ) durante a formação de n moles do produto e  $\Delta T$  a variação de temperatura.

Igualando-se as equações (1.3) e (1.4) tem-se:

$$Q_H = Q_T \quad (1.5)$$

e,

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_s} n_P \quad (1.6)$$

substituindo-se a equação (1.2) em (1.6) obtem-se:

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_s} \frac{z}{x} n_A \quad (1.7)$$

Rearranjando-se esta equação,

$$n_A = \frac{C_s}{\Delta H} \frac{x}{z} \Delta T \quad (1.8)$$

ou,

$$n_A = k \Delta T \quad (1.9)$$

Considerando-se agora o sistema dinâmico, ou melhor, em fluxo, como será desenvolvido este trabalho, tem-se,

$$\text{Vazão da amostra A (ml.min}^{-1}\text{)} = v \quad (1.10)$$

$$\text{Vazão do reagente B (ml.min}^{-1}\text{)} = Rv \quad (1.11)$$

onde, R é a razão entre as vazões de fluxo entre o reagente e a amostra.

Expressando-se a vazão em função da molaridade (M), resulta,

$$\text{Vazão da amostra A (mM.min}^{-1}\text{)} = M_A v \quad (1.12)$$

$$\text{Vazão do reagente B (mM.min}^{-1}\text{)} = M_B Rv \quad (1.13)$$

Levando-se em consideração o calor de reação entre a amostra A e o reagente B como sendo  $\Delta H(\text{kJ.mol}^{-1})$ , e as temperaturas das substâncias A, B e P envolvidas na reação como sendo,  $T_A$ ,  $T_B$  e  $T_P$  respectivamente, pode-se estabelecer o seguinte balanço de entalpia,

$$\text{Entalpia reagentes} = \text{Entalpia dos produtos} \quad (1.14)$$

Entalpia dos reagentes

$$\text{Devido à entalpia da reação: } M_A v \Delta H \quad (1.15)$$

$$\text{Devido às soluções que não reagem: } C_A v T_A + C_B R v T_B \quad (1.16)$$

$$\text{Entalpia dos produtos: } C_p (R+1) v T_p \quad (1.17)$$

Somando-se as equações (1.15) e (1.16) e, igualando-as à equação (1.17), obtem-se o balanço de entalpia do sistema

$$M_A v \Delta H + C_A v T_A + C_B R v T_B = C_p (R+1) v T_p \quad (1.18)$$

Considerando-se as capacidades de calor de A, B e P como sendo constantes e iguais, ou seja,

$$C_A = C_B = C_P = C \quad (1.19)$$

tem-se,

$$\frac{M_A \Delta H}{C} + T_A + R T_B = (R+1) T_p \quad (1.20)$$

Rearranjando-se esta equação e considerando-se que no sistema para cada reação tem-se uma relação constante entre a variação de entalpia e a capacidade de calor, ou seja,

$$\frac{C}{\Delta H} = K' \quad (1.21)$$

então,

$$M_A = K' [ (R+1) T_p - T_A - R T_B ] \quad (1.22)$$

portanto,

$$M_A = f(T_A, T_B, T_p \text{ e } R) \quad (1.23)$$

Entretanto, no sistema antes de ocorrer qualquer reação, os reagentes são termostatizados para que ocorra um equilí-

brio de temperatura. Assim,

$$T_A = T_B = T_R \quad (1.24)$$

onde,  $T_R$  é a temperatura do(s) reagente(s).

Por conseguinte, substituindo-se a equação (1.24) na equação (1.22), resulta,

$$M_A = K'' (T_P - T_R) \quad (1.25)$$

onde,  $(T_P - T_R)$  é a variação de temperatura ocorrida na formação do(s) produto(s) a partir dos reagentes,

$$M_A = K'' \Delta T \quad (1.26)$$

Como se pode verificar, a concentração do analisado é diretamente proporcional à variação de temperatura ( $\Delta T$ ) ocorrida quando os reagentes interagem para a formação do(s) produto(s) quer o sistema seja estático, equação (1.9), ou dinâmico (em fluxo) equação (1.26). Então, com base nestes fundamentos é feita a determinação de cálcio, magnésio e outros elementos através da medida do calor de reação gerado.

### 1.5. Rochas Calcárias

Calcário é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) natural que se encontra distribuído abundantemente na crosta terrestre. Apresenta-se em extensas e espessas camadas e em lentes intercaladas nas formações sedimentares e metamórficas nos diversos períodos geológicos, resultantes do acúmulo de organismos inferiores principalmente de ambientes marinhos. Estes depósitos são também resultantes da precipitação de carbonato de cálcio dissolvido nas águas dos mares, rios, lagos e fontes de águas mineralizadas.

A nomenclatura dos calcários é bastante variada e imprecisa. Entretanto, existe uma classificação segundo Pettijohn levando em consideração a relação entre os teores de óxido de cálcio e de magnésio. Sendo assim, de acordo com o percentual de óxido de magnésio presente, tem-se os seguintes tipos de calcários<sup>(42)</sup>, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de Calcários

Calcários	% MgO (m/m)		
Calcário Comum	0	-	1,1
Calcário magnesiano	1,1	-	2,1
Calcário dolomítico	2,1	-	10,8
Calcário dolomítico calcítico	10,8	-	19,5
Dolomita	19,5	-	21,7

Segundo a literatura<sup>(43)</sup>, a composição média para as rochas calcárias da crosta terrestre é estimada como a que está representada na tabela 2.

A análise de calcário está intrinsecamente relacionada com a determinação de cálcio e magnésio existentes no minério. Sendo assim, como já foi mencionado anteriormente, dispõe-se de inúmeros métodos na literatura para a análise de calcário.

Tabela 2 - Composição Média das Rochas Calcárias

Componentes	% (m/m)	Componentes	% (m/m)
SiO <sub>2</sub>	5,19	H <sub>2</sub> O	0,72
TiO <sub>2</sub>	0,06	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	CO <sub>2</sub>	41,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54	SO <sub>3</sub>	0,03
CaO	42,57	BaO	-
MgO	7,87	MnO	-
Na <sub>2</sub> O	0,05	C	-
K <sub>2</sub> O	0,33		

#### 1.6. Objetivo e Natureza do Trabalho

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver métodos para a determinação de cálcio e magnésio em rochas calcárias, usando-se Entalpietria de Fluxo Contínuo (EFC).

Com este propósito, várias reações foram testadas, incluindo-se principalmente reações de precipitação e complexação, e também as melhores condições experimentais para o procedimento analítico foram estudadas.

O equipamento, as condições experimentais e os reagentes empregados para a execução deste trabalho, estão descritos no Capítulo 2, e descrição dos métodos e apresentação dos resultados nos Capítulos 3 e 4.

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Descrição da Aparelhagem

Para o desenvolvimento do presente trabalho usou-se um Entalpímetro de Fluxo Contínuo recentemente desenvolvido no laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas<sup>(44)</sup>, mostrado esquematicamente na Figura 1.

Este equipamento é composto de uma bomba peristáltica Ismatec-mp 13Gj-4 que impulsiona os reagentes líquidos com uma vazão constante através dos tubos de "Tygon" e de polietileno no sentido de um banho de água isolado termicamente e possuindo um volume aproximado de 8 litros. O recipiente que constitui o banho nada mais é do que uma caixa de "Isopor" facilmente encontrado no comércio. Está colocado no interior do banho e imerso em água, um injetor proporcional feito de acrílico<sup>(45,46)</sup> o qual serve para introduzir tanto a(s) amostra(s) como o(s) titulante(s) ou, apenas um destes reagentes. As celas de fluxo e o conector também estão imersos no banho e são confeccionados em acrílico. As bobinas de termostatização são confeccionadas com tubos de aço inoxidável possuindo diâmetro interno de 0,5 mm. As colunas de reação são confeccionadas com tubos de "Tygon" e de polietileno.

Na tampa do banho foram feitas duas aberturas que permitem, uma, a passagem da haste de um agitador mecânico Arthur H. Thomas Co. que proporciona a homogeneização do banho e a outra, a da alavanca que comanda o deslocamento da parte móvel do injetor proporcional.<sup>(45,46)</sup> No interior das celas de fluxo<sup>(44)</sup> foram co-

nectados os termistores (Philips:  $15\text{ K } \Omega$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ) que são os sensores de temperatura, de coeficientes de temperatura negativos, aproximadamente iguais. As comunicações entre os diversos componentes do entalpímetro foram feitas usando-se tubos de polietileno tipo sonda CPL de diâmetro interno igual a  $0,8\text{ mm}$  e externo de  $1,5\text{ mm}$ . Tanto o injetor proporcional como as celas de fluxo e o conector possuem furos cônicos que permitem o encaixe por pressão dos tubos de polietileno.

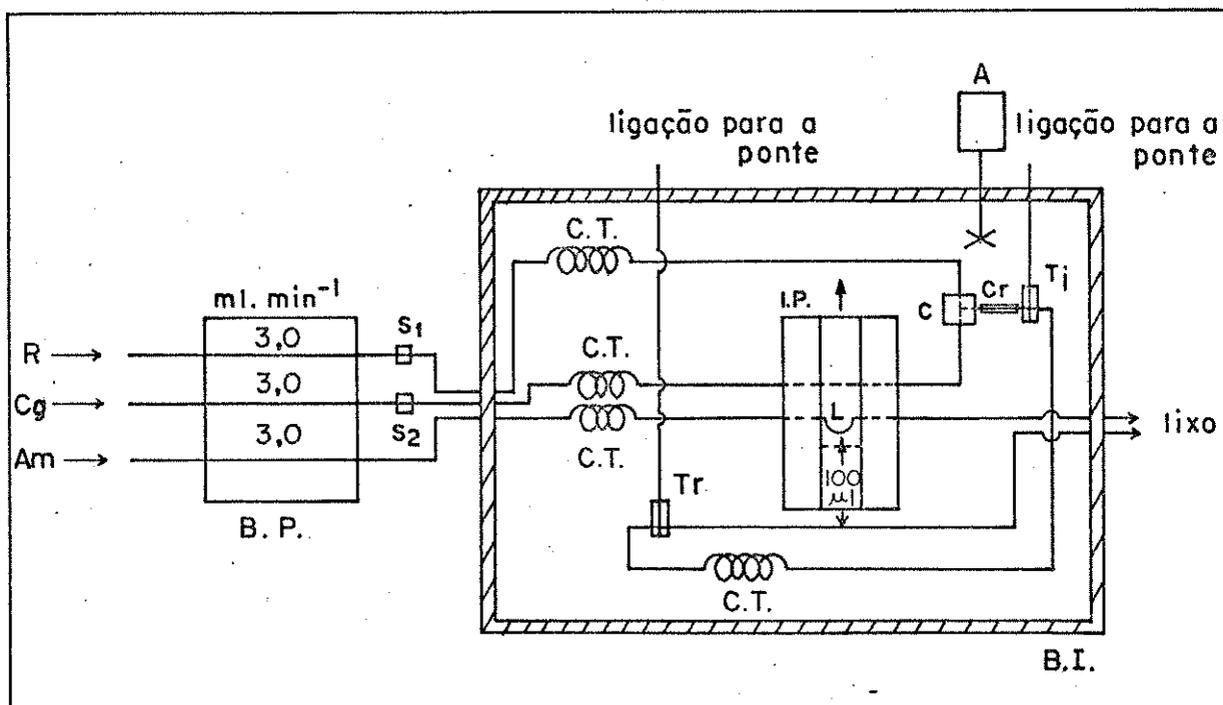


Figura 1 - Diagrama do Entalpímetro de Fluxo Contínuo.

BP, bomba peristáltica.  $S_1, S_2$ , supressores de pulso. BI, banho de água isolado. CT, coluna de termostatização. IP, injetor proporcional. L, loop (amostrador). C, conector. Cr, coluna de reação. A, agitador mecânico.  $T_i, T_r$ , termistores indicador e de referência respectivamente.

## 2.2. Sistema Elétrico de Medida

Destaca-se neste equipamento o sistema elétrico de medida da variação de temperatura que ocorre quando se processam reações químicas com certogradiante mínimo de variação de entalpia. Este sistema é constituído de uma fonte de corrente contínua com um potencial de 1,8 - 5,0 V e 100 mA, que alimenta uma ponte de Wheatstone à qual os dois termistores são conectados em dois braços opostos. Fazem também parte do sistema uma década que funciona no balanceamento da ponte de Wheatstone, um registrador potenciométrico ECB modelo RB 101, que registra a voltagem de desbalanceamento da ponte de Wheatstone. A figura 2 mostra o diagrama do sistema elétrico de medida<sup>(44)</sup>.

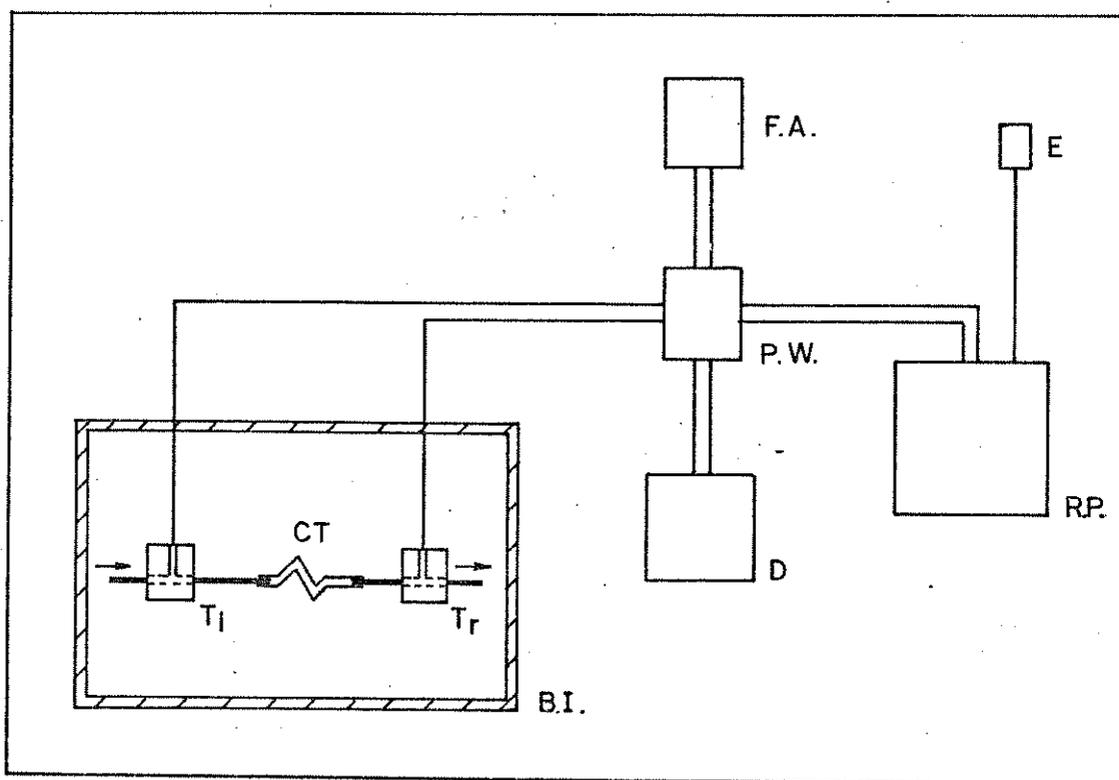


Figura 2 - Diagrama do Sistema Elétrico de Medida.

FA, fonte de alimentação. PW, ponte de Wheatstone.

D, década. E, estabilizador de corrente. RP, registrador potenciométrico. CT, coluna de termostatização.

Ti, Tr, termistores indicador e de referência, respectivamente.

2.3. Tipos de Configurações Usadas

No decorrer das experiências foram usados dois tipos de configuração: linha única e confluência. O sistema de linha única<sup>(47)</sup>, que é o mais simples, consiste na injeção de um volume definido de amostra através de um loop(amostrador) no fluxo reagente em excesso ou vice-versa. O sistema em confluência<sup>(47)</sup>, consiste na injeção de um volume definido de amostra num fluxo carregador inerte ou não, em seguida confluindo com o reagente, daí seguindo para a coluna de reação. A configuração em confluência foi escolhida para as experiências deste trabalho devido a mesma estabelecer condições uniformes na adição da amostra através do sistema<sup>(48)</sup>. A figura 3 mostra o diagrama das configurações de fluxo empregados.

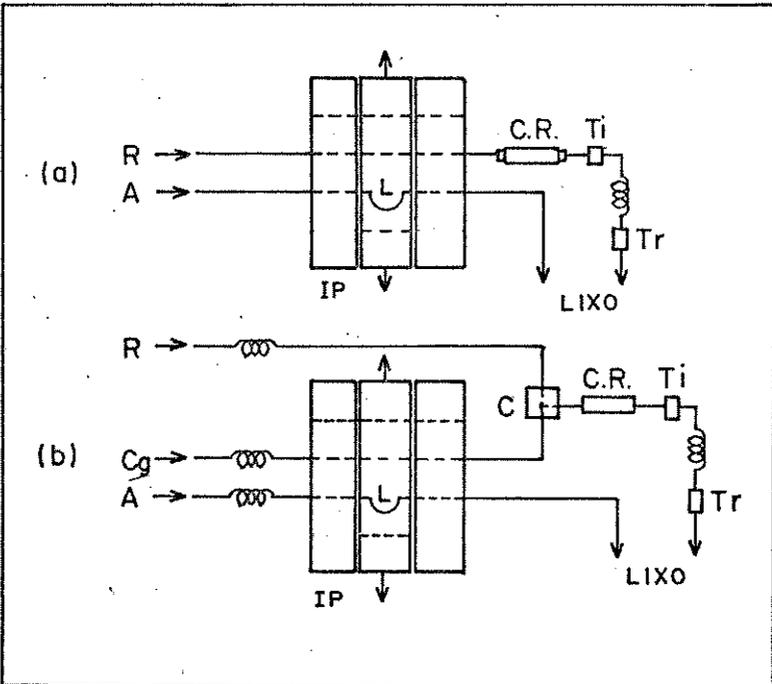


Figura 3 - Tipos de Configurações. 3a, configuração em linha única. 3b, configuração em confluência.

## 2.4. Colunas de Reação

Foram usados nos trabalhos realizados dois tipos de colunas de reação confeccionadas com tubos de polietileno e "Tygon". Uma coluna aberta que permite o fluxo livre das soluções dos reagentes, sendo mais usada no caso de reações químicas que se processam com a formação de precipitado, como por exemplo a reação dos íons de cálcio com oxalato de amônio. A outra, uma coluna empacotada que proporciona maior interação entre os reagentes nas reações químicas onde não ocorram formação de precipitado, que pode provocar a obstrução da coluna. A coluna aberta é constituída de um tubo de polietileno de 6,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,8 mm, revestida externamente com um tubo de borracha que funciona como um isolante. A coluna empacotada é constituída de um tubo de "Tygon" de 2,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 3,0 mm, preenchida com bolinhas de vidro (60/80 mesh) tratadas com silicone. A figura 4 mostra os dois tipos de colunas de reação empregados.

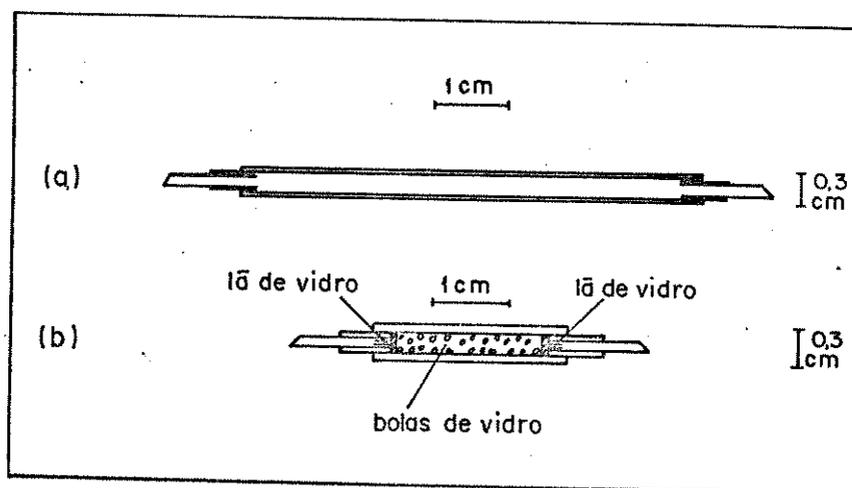


Figura 4 - Colunas de Reação. 4a, coluna de reação aberta.  
4b, coluna de reação empacotada.

### 2.5. Entalpietria de Pico

Para a realizaçãõ das determinações foi usada a entalpietria de pico<sup>(44)</sup> que consiste na geraçãõ de um sinal entalpietrico transiente resultante da adiçãõ de volumes discretos de amostra em um fluxo de reagente ou vice-versa quando é usada a configuraçãõ em linha única (Fig.3a) ou, num fluxo inerte ou não que a leva até o fluxo de reagente quando é usada uma configuraçãõ em confluência (Fig.3b) seguindo então para a cela de fluxo<sup>(44)</sup>. O sinal resposta da Entalpietria de Fluxo Contínuo é o resultado de dois processos cinéticos reais<sup>(18)</sup>. Um processo físico que consiste na dispersãõ da amostra e, um processo químico que consiste na formaçãõ da(s) espécie(s) química(s). A figura 5 mostra o sinal entalpietrico gerado pela adiçãõ de amostra num fluxo reagente ou vice-versa.

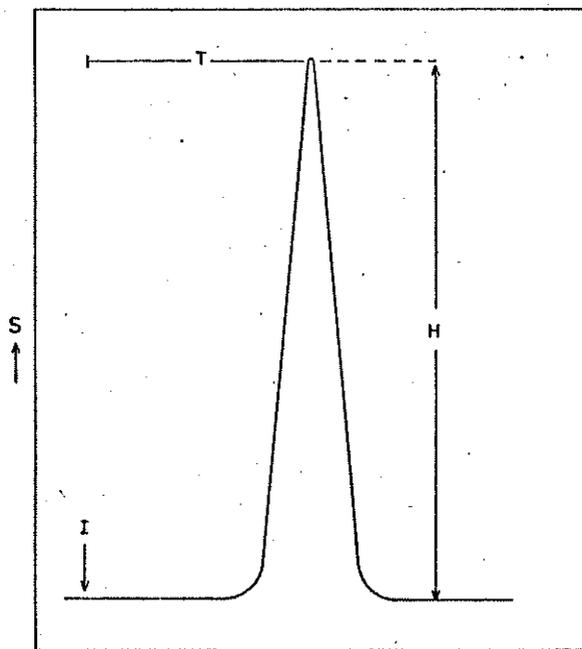


Figura 5 - Sinal entalpietrico típico gerado. I, injeçãõ da amostra. T, tempo de residência. H, altura do pico que é relacionado à concentraçãõ da amostra.

## 2.6. Reagentes e Soluções

### 2.6.1. Solução de Ácido Clorídrico 1:1

Misturou-se 100 ml de HCl pa de densidade ( $d$ ) = 1,19 e título ( $T$ ) = 36 - 37% com 100 ml de água destilada; deixou-se em repouso para esfriar e estocou-se em frasco de polietileno.

### 2.6.2. Ácido Nítrico Concentrado ( $d$ = 1,40, $T$ = 65 - 68% Merck)

### 2.6.3. Solução Padrão de Cálcio 400 mM

Uma quantidade suficiente de  $\text{CaCO}_3$  p.a.,  $P = 99,5\%$  foi colocada em cadinho de porcelana e levada para aquecimento em mufla elétrica à temperatura de  $\pm 500^\circ\text{C}$  durante 1h. Em seguida colocou-se em um dessecador para resfriar. Pesou-se 10,05 g do sal seco em um becker de 250 ml. Umedeceu-se o sal com água destilada, tampou-se com vidro de relógio. Afastando-se a tampa, adicionou-se lentamente para evitar efervescência, 40 ml de HCl 1:1. Depois, levou-se à ebulição durante  $\pm 5$  minutos para expulsar todo o  $\text{CO}_2$  da solução. Deixou-se em repouso até alcançar a temperatura ambiente e em seguida transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml; completou-se o volume até a marca com água destilada e estocou-se em frasco de polietileno.

### 2.6.4. Solução Tampão de Borato, $5 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0

Pesou-se 1,91 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  p.a.  $P = 99,98\%$  seco em um becker de 250 ml, dissolveu-se com água destilada transfe -

rindo quantitativamente para um balão volumétrico de 1 l; completou-se o volume até a marca com água destilada, verificando-se em seguida o pH através de um potenciômetro Metrohm e estocando-se em um frasco de polietileno.

#### 2.6.5. Solução de Oxalato de Amônio, 0,20 M, pH 8,0

Pesou-se 7,11 g de  $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pa (P=99,95%) seco, em um becker de 250 ml e dissolveu-se em solução tampão de borato  $5 \times 10^{-3}$  M, pH 8 (item 2.6.4) e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml e completou-se o volume até a marca, com o tampão.

#### 2.6.6. Solução Padrão de Magnésio 400 mM

Pesou-se 20,33 g do sal  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pa (P=99,96%) seco em um becker de 250 ml dissolvendo-se com água destilada, adicionou-se 2 ml de HCl 1:1 e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml; completou-se o volume até a marca com água destilada e estocou-se em frasco de polietileno.

#### 2.6.7. Solução Padrão de Ferro 0,125 M

Os fios de ferro p.a. (P = 99,95%) foram cuidadosamente lixados para a remoção da camada superficial que pela exposição normalmente se apresenta oxidada e pesou-se 0,3518 g que foram transferidos para um becker de 100 ml e adicionados 10,0 ml de HCl 6N levado ao aquecimento em chapa elétrica até a completa dissolução; resfriou-se e transferiu-se quantitativamente para um

balão volumétrico de 50 ml; completou-se o volume até a marca com água destilada e estocou-se em frasco de polietileno.

#### 2.6.8. Solução Padrão de Alumínio, 0,05 M

Pesou-se 0,136 g de lâminas de Alumínio pa (P = 99,5%), transferiu-se para um becker de 100 ml, adicionou-se 10 ml de HCl 6N, levou-se ao aquecimento em chapa elétrica até a completa dissolução; resfriou-se e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml, completando-se o volume até a marca com água destilada e estocando-se em frasco de polietileno.

#### 2.6.9. Solução de Ácido Clorídrico 6N

Transferiu-se lentamente (com agitação) para um balão volumétrico de 250 ml contendo  $\pm$  100 ml de água destilada, 125 ml de HCl pa concentrado (d = 1,19, T = 36-37%); deixou-se em repouso até alcançar a temperatura ambiente e completou-se o volume até a marca com água destilada, estocando-se em seguida em frasco de polietileno.

#### 2.6.10. Solução de Hidróxido de Sódio a 10%

Pesou-se 103,09 g de NaOH pa (P = 97%) em um becker de 250 ml; dissolveu-se com água destilada e em seguida deixou-se em repouso para resfriar; e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1 l, completando-se o volume até a marca com água destilada e estocando-se em frasco de polietileno.

#### 2.6.11. Solução de $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 0,20 M

Colocou-se uma quantidade suficiente de  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pa (P = 99%) para secar em estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas; em seguida retirou-se e deixou-se esfriar num dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Então foram feitas cinco pesadas de 7,52 g cada do sal em beakers de 100 ml; adicionou-se cerca de 80 ml de água destilada e agitou-se até a completa dissolução do sal. Em seguida o pH de cada uma foi regulado para 7,0, 8,0, 10,0 e 11,0 por meio da solução de NaOH a 10% (item 2.6.10) e controlado através de um potenciômetro Metrohm. Transferiu-se quantitativamente cada solução até a marca.

#### 2.6.12. Solução Tampão de Cloreto de Amônio-Hidróxido de Amônio pH 10

Foram pesados em um becker de 250 ml, 34,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pa (P = 99,8 %) seco; dissolveu-se com água destilada, fazendo-se a transferência quantitativa para um balão volumétrico de 500 ml. Adicionou-se em seguida 285 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado ( $d = 0,90$ ,  $T = 28-30\%$ ) deixou-se em repouso para atingir o equilíbrio térmico e completou-se o volume até a marca com água destilada: mediu-se o pH através de um potenciômetro Metrohm e transferiu-se para um frasco de polietileno.

#### 2.6.13. Solução de $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , 0,20 M, pH 10

Pesou-se 18,8 g de  $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pa. seco em um becker de 250 ml; adicionou-se cerca de 200 ml de água destilada, agitando-

-se até a completa dissolução do sal. Em seguida, controlando o pH do meio através de um potenciômetro, foi adicionada pouco a pouco a solução de NaOH a 10% até alcançar o pH 10; acrescentou-se então solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 mais uma vez verificando-se o valor do pH; fez-se a transferência para um balão volumétrico de 250 ml completando-se o volume com a solução tampão.

2.6.14. Solução de Mg-EDTA 0,20 M pH 10

Pesou-se 18,8 g de  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pa seco, em um becker de 250 ml e dissolveu-se com cerca de 200 ml de água destilada; adicionou-se em seguida a esta solução 12,33 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pa seco e continuou-se a agitação até a completa dissolução. Em seguida e levou-se o pH da mesma até 10 usando-se a solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl/NH}_4\text{OH}$ , controlando-se com um potenciômetro; transferiu-se para um balão volumétrico de 250 ml e o volume foi completado até a marca com a solução tampão.

2.6.15. Solução de Cloridrato de Hidroxilamina a 10%

Pesou-se 10,10 g de  $\text{HONH}_2\text{Cl}$  pa (P=99%) seco, em um becker de 50 ml; dissolveu-se com água destilada e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml, estocando-se em seguida em um frasco de polietileno.

2.6.16. Solução de Trietanolamina a 40% e Cianeto de Potássio a 6%

Pesou-se 6,12 g de KCN pa (P = 98,0%) seco, em um becker de 50 ml e dissolveu-se com água destilada, transferiu-se em segui-

da para um balão volumétrico de 100 ml contendo  $\pm$  30 ml de água destilada e 40 ml de trietanolamina  $-[\text{HOCN}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$  pa (T = 99,9%); agitou-se continuamente e deixou-se em repouso para alcançar a temperatura ambiente, completando-se o volume com água destilada.

2.6.17. Solução de Indicador Vermelho de Metila

Pesou-se 0,02 g do indicador vermelho de metila, dissolveu-se com álcool etílico a 95% e depois completou-se o volume para 100 ml.

2.6.18. Solução de Hidróxido de Amônio 1:1

Transferiu-se para um becker de 250 ml contendo 100 ml de água destilada, 100 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pa (d=1,4, T = 28-30%) homogeneizou-se e estocou-se em frasco de polietileno.

2.6.19. Solução Tampão de Borato,  $10^{-2}$  M, pH 9,18

Pesou-se 3,81 g do sal  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  pa seco, em um becker de 250 ml e fez-se o mesmo tratamento descrito no item 2.6.4.

2.6.20. Solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , 0,20 M, pH 9,18

Foram pesados 18,80 g do sal  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  pa seco, em um becker de 250 ml; acrescentou-se cerca de 200 ml de água destilada agitando-se até a completa dissolução. Em seguida, controlando-se o pH através de um potenciômetro Metrohm, foi adicionado pouco a pouco, solução de NaOH a 10% até alcançar o pH 9; acrescentou-se

então a solução tampão de borato (item 2.6.19) sempre controlando o pH do meio; transferiu-se a seguir esta solução para um balão volumétrico de 250 ml completando-se o volume com a solução do tampão.

#### 2.6.21. Solução de Oxalato de Amônio a 10%

Pesou-se 25,01 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pa (P = 99,95%) seco, em um becker de 250 ml dissolveu-se com água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico de 250 ml, completou-se o volume até a marca com água destilada e estocou-se em frasco de polietileno.

#### 2.6.22. Solução de Ácido Clorídrico a 1%

Transferiu-se para um balão volumétrico de 250 ml contendo  $\pm$  200 ml de água destilada, 2,5 ml de HCl pa, ( $d = 1,19$ ,  $T = 36-37\%$ ); foi feita a homogeneização e completou-se o volume com água destilada e estocou-se em um frasco de polietileno.

#### 2.6.23. Solução de Molibdato de Amônio a 10%

Pesou-se 25,25 g do sal  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pa (P = 99%) seco, em um becker de 100 ml; adicionou-se água destilada e agitou-se para acelerar a dissolução, em seguida foi feita a transferência para um balão volumétrico de 250 ml, completou-se o volume até a marca com água destilada e estocou-se em frasco de polietileno.

## 2.7. Solubilização de Amostras Certificadas e Amostras em Estudo

Inicialmente as amostras em estudo foram trituradas em moinho e peneiradas a  $< 100$  mesh. Em seguida, as amostras certificadas e amostras em estudo foram colocadas para secar em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora e resfriadas até a temperatura ambiente em dessecador.

Pesou-se 1,00 g de cada amostra e transferiu-se para cápsulas de porcelana de 100 ml de capacidade; em seguida foram umedecidas com água destilada e cobertas com vidro de relógio. Adicionou-se lenta e cuidadosamente (para evitar efervescência brusca) a cada amostra 15 ml de HCl 1:1 agitando-se ao mesmo tempo com um bastão de vidro. Em seguida, 2 ml de  $\text{HNO}_3$  pa concentrado foram adicionados para destruir alguma matéria orgânica porventura existente nas amostras. Foi feito o aquecimento em banho-maria até a completa evaporação. Os resíduos foram deixados em repouso o tempo suficiente para alcançar a temperatura ambiente. Adicionou-se de 30 a 40 ml de água destilada quente e, levou-se novamente para o banho-maria para aquecer até a obtenção de soluções límpidas. Filtrou-se cada solução das amostras para balões volumétricos de 50 ml, previamente calibrados, usando-se papel de filtro Whatman, 40 W. O resíduo remanescente bem como a cápsula de cada amostra foram lavados diversas vezes com porções de 5 ml de solução de HCl a 1% (item 2.6.22) e, outro tanto com água destilada quente, para assegurar a transferência completa da amostra. Após as soluções alcançarem a temperatura ambiente, o volume foi completado até a marca com água destilada.

Todas as soluções preparadas para o desenvolvimento deste trabalho, foram estocadas em frascos de polietileno para minimizar ao máximo problemas de contaminação.

## CAPÍTULO 3

### DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO

Várias experiências foram realizadas empregando-se reações de precipitação e complexação, com a finalidade de serem encontradas as melhores condições experimentais necessárias para a determinação de cálcio em calcários e outros materiais. Para tanto, foram realizadas várias tarefas com a finalidade de adequar estas reações de conformidade com o sistema analítico empregado. Dentre as atividades desenvolvidas são relacionadas as que se seguem.

#### 3.1. Reação de Precipitação com Oxalato de Amônio

Para a realização desta experiência, preparou-se a partir da solução padrão de cálcio em estoque (item 2.6.3), soluções na faixa de concentração de 10 a 80 mM, diluída em solução tampão de borato  $5 \times 10^{-3}$  M, pH 8,00 (item 2.6.4) para o levantamento da curva padrão. Como reagente foi usada uma solução de oxalato de amônio 0,2 M pH 8 (item 2.6.5) e como carregador a própria solução tampão de borato. Na experiência realizada foi empregada uma configuração de fluxo em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação aberta (fig. 4a). Os sinais entalpimétricos obtidos com a injeção das soluções de cálcio estão mostrados na figura 6 e um gráfico mostrando a intensidade dos sinais em função das concentrações de cálcio estão representado na figura 7.

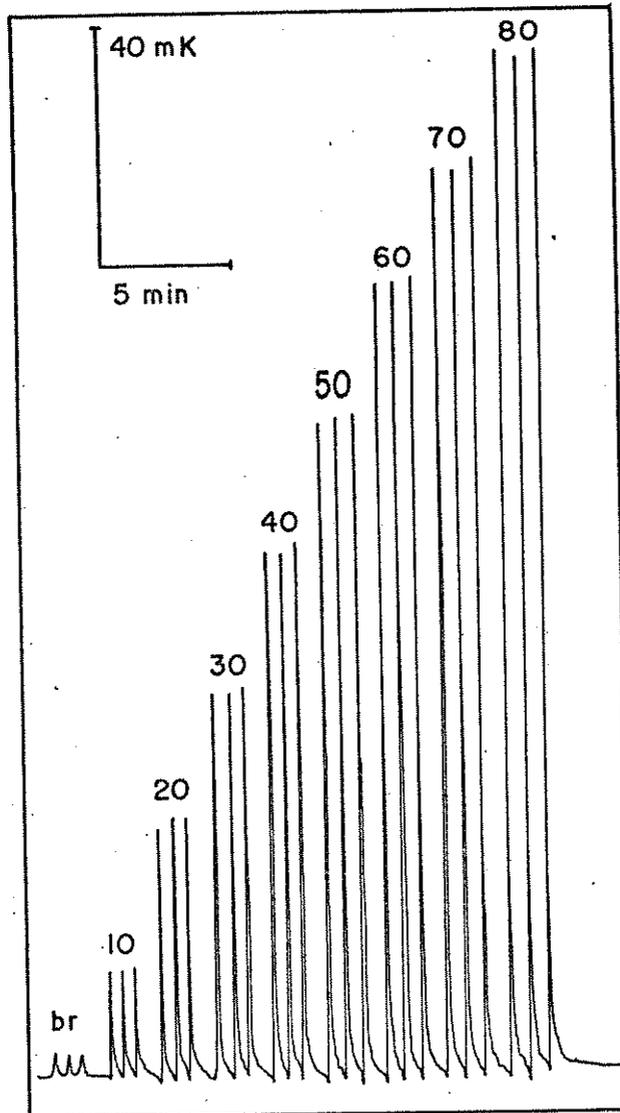


Figura 6 - Corrida de calibração para a reação de precipitação dos íons de cálcio por oxalato de amônio usando-se uma configuração em confluência. Os números acima dos sinais entalpimétricos significam a concentração de cálcio (mM).

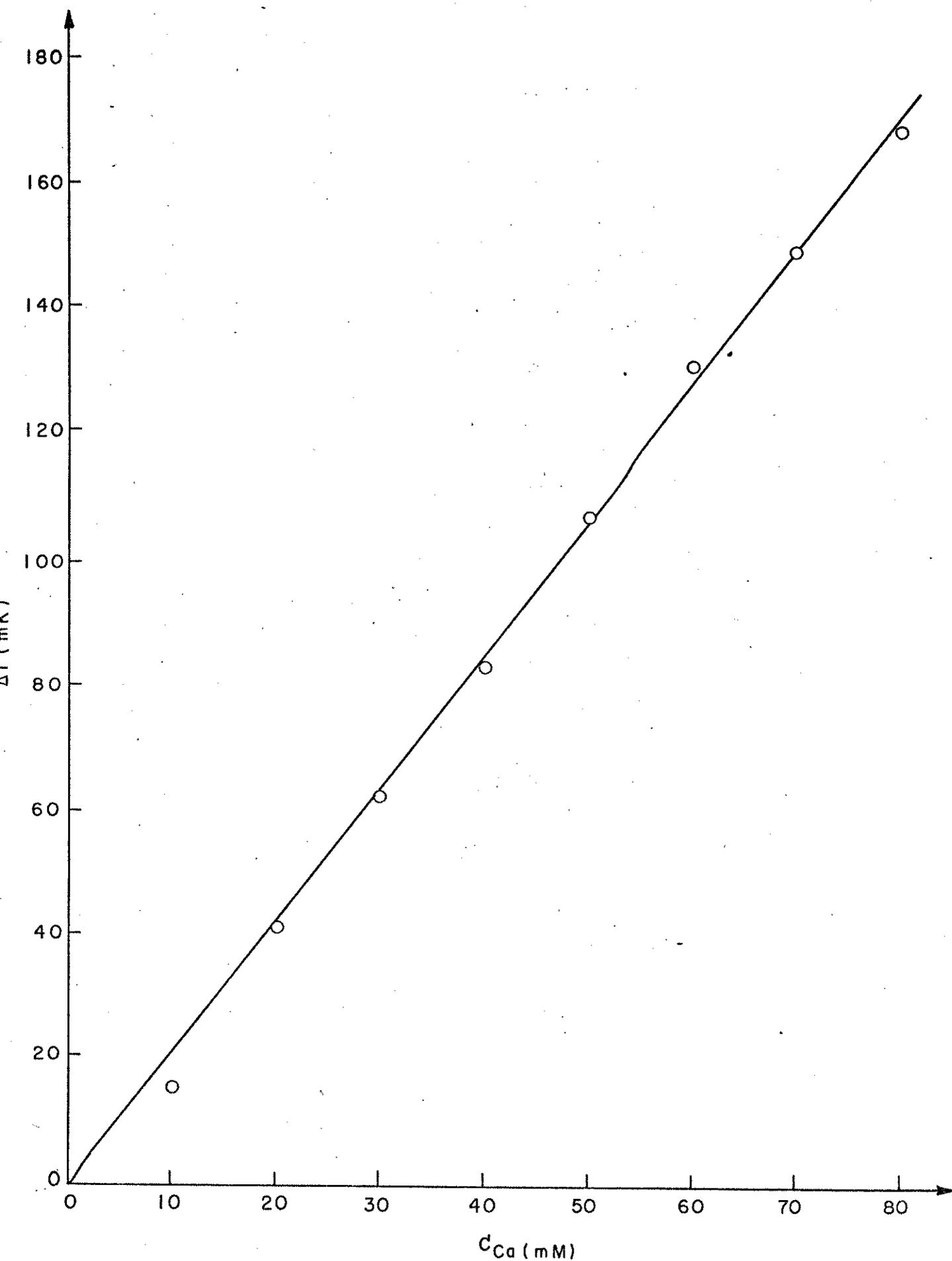


Figura 7 - Curva padrão para a determinação da concentração de íons de cálcio por meio da precipitação com oxalato de amônio.

Observando-se os resultados obtidos no levantamento desta curva para os íons de cálcio, constatou-se uma boa precisão e coeficiente de correlação (R) igual a 0,9988. Entretanto, quando foram usadas amostras sintéticas preparadas do mesmo modo das soluções para levantamento da curva padrão, verificou-se que o magnésio, o ferro e o alumínio provocaram interferências significativas conforme pode ser verificado na figura 8, confrontando-se com os resultados alcançados representados na tabela 3.

Tabela 3 - Amostra Sintética de Calcário

Amostra Sintética	Quantidade Colocada (mM)				Ca Encontrado (mM)
	Mg	Al	Fe	Ca	
C <sub>1</sub>	5,0	-	-	20,0	18,6
C <sub>2</sub>	10,0	-	-	20,0	18,0
C <sub>3</sub>	20,0	-	-	20,0	14,7
C <sub>4</sub>	5,0	1,0	2,0	20,0	18,0
C <sub>5</sub>	5,0	5,0	5,0	20,0	18,0

A reação de precipitação no sistema em fluxo gera um problema de natureza física, conforme foi citado anteriormente (item 1.3.2.1). Neste caso, o precipitado formado provoca alterações na detecção dos sinais entalpimétricos pois, há a possibilidade do precipitado formado no transcorrer da reação química aderir-se nas paredes internas dos tubos capilares ou, na parte sensora dos termistores, provocando com isso uma atenuação nos sinais entalpimétricos. Por esta razão e também por causa das interferências principalmente de magnésio, alumínio e ferro mostradas na tabela 3, concluiu-se ser inviável a obtenção de resultados pre

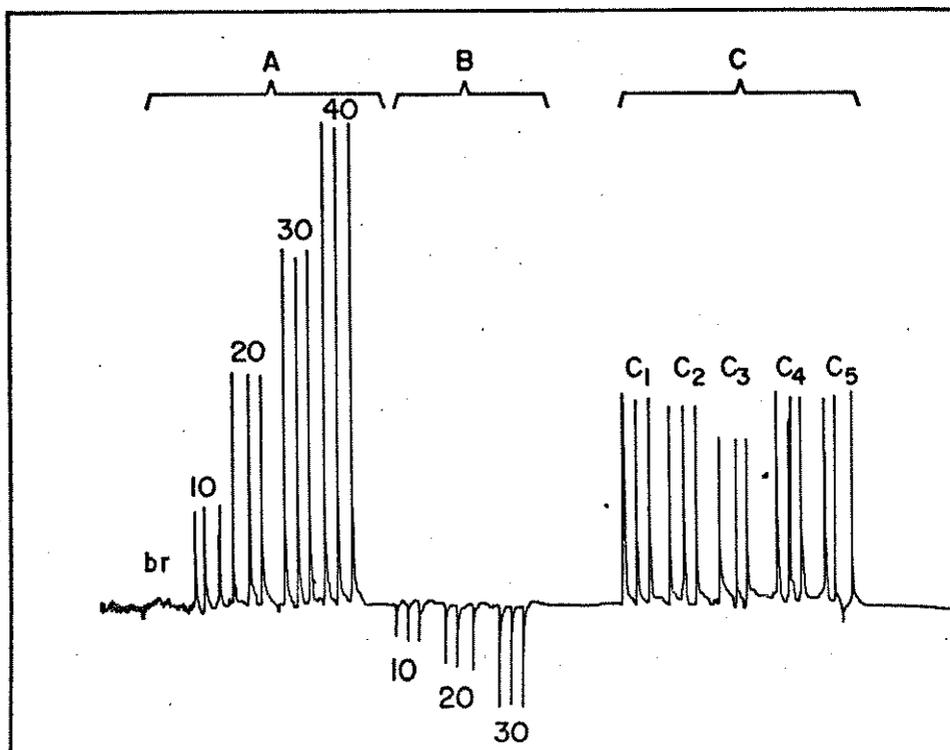


Figura 8 - Corrida de calibração na reação de precipitação dos íons de cálcio com oxalato de amônio e o efeito dos interferentes.

- A. Corrida de calibração para levantamento da curva padrão de cálcio onde, os números acima dos sinais entalpimétrico representam a concentração mM.
- B. Corrida de calibração para levantamento da curva padrão de magnésio onde, os números relativos a cada sinal entalpimétrico representam a concentração mM.
- C. Corrida analítica para amostras sintéticas de calcário com uma concentração fixa de cálcio e variável em magnésio, ferro e alumínio. (Tabela 3)

cisos, de maneira consistente, usando-se a reação de precipitação com oxalato de amônio para a determinação entalpimétrica.

### 3.2. Influência da Acidez na Reação de Complexação com Na<sub>2</sub>-EDTA

Experiências preliminares foram conduzidas com o objetivo de verificar o efeito da acidez do meio na magnitude do sinal entalpimétrico. Assim, foram preparadas a partir da solução padrão em estoque, duas séries de solução, cada uma com cinco soluções padrão de cálcio sendo uma série com concentração de 25 mM, e a outra 80 mM, regulando-se o pH de cada uma das soluções de cada série para 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0, usando-se solução de NaOH a 10% (item 2.6.10). Preparou-se a seguir, cinco soluções de Na<sub>2</sub>-EDTA 0,20 M e regulou-se o pH de cada uma delas para os mesmos valores de pH das soluções padrão de cálcio. Procedeu-se então às medidas, fazendo-se interagir as soluções padrão de cálcio e de Na<sub>2</sub>-EDTA que apresentavam o mesmo valor de pH, utilizando-se um sistema de fluxo contínuo em linha única (fig.3a) e uma coluna de reação empacotada (fig.4b). Foram obtidos sinais entalpimétricos (exotérmicos) de magnitude diferentes para uma mesma série de soluções padrão de cálcio, segundo as reações de complexação que ocorrem no processo. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 9.

Conforme pode ser observado pelos valores mostrados na figura 9, à medida que o pH aumenta ocorre um aumento gradativo da magnitude do sinal entalpimétrico até o pH 10. Daí em diante, registra-se um valor constante para a variação de temperatura e conseqüentemente uma constância na magnitude do sinal. Sendo assim, pode-se observar que com os valores de pH iguais ou maiores do que 10, obtém-se a faixa apropriada para a determinação de cálcio. Nesta região de pH têm-se um maior grau de dissociação do Na<sub>2</sub>-EDTA<sup>(21)</sup> que favorece a reação com o cálcio. Observou-se que em toda determinação entalpimétrica envolvendo reações de comple-

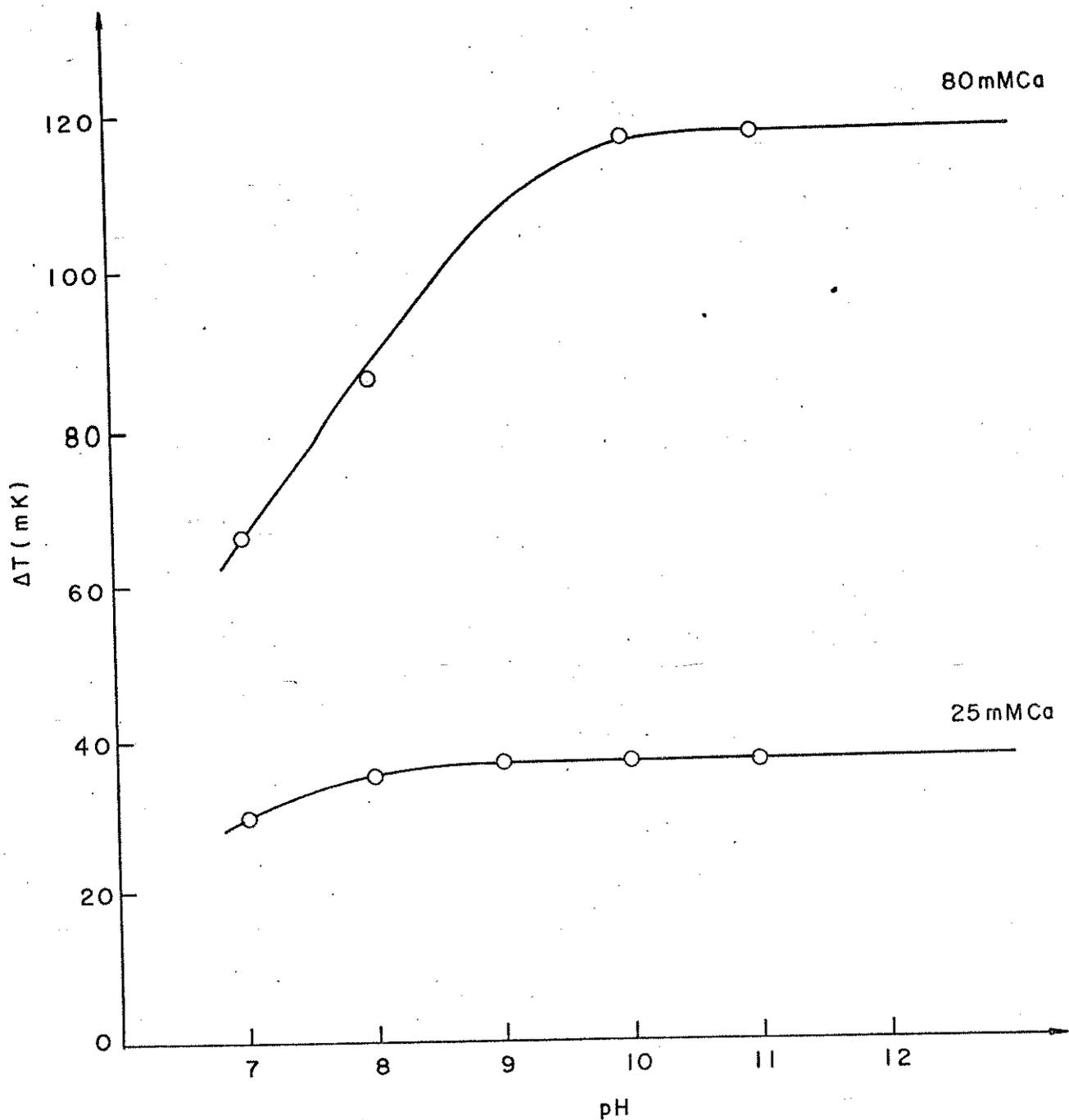


Figura 9 - Efeito da acidez na magnitude do sinal entalpimétrico, usando-se duas séries de soluções padrão de cálcio de 25 e 80 mM em reações com solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M.

xação, precipitação, etc, é necessário haver um controle rigoroso de pH de todas as soluções envolvidas na reação química, de tal modo que apresentem o mesmo valor de pH no momento da determinação. Caso contrário, os sinais entalpimétricos poderão ser seriamente afetados, tendo em vista que os resultados obtidos serão devidos não apenas às reações em si, mas também, a reação ácido-base resultantes das diferenças de pH das soluções utilizadas na determinação. Observa-se aqui um fator importante que deve ser obedecido rigorosamente quando a determinação é feita através de uma medida entalpimétrica, o que não acontece quando esta mesma determinação é realizada empregando-se o método volumétrico usando-se o  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , onde o fator que é considerado é a mudança de cor do indicador para a detecção quantitativa <sup>(26)</sup>.

### 3.3. Reação de Complexação com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$

Para contornar as dificuldades surgidas no decorrer das experiências com reações de precipitação, usou-se como reagente o sal  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  que forma um complexo solúvel com o cálcio <sup>(26)</sup>. Para o desenvolvimento desta fase das experiências, preparou-se a partir da solução estoque, soluções padrão de cálcio na faixa de concentração de 5 a 60 mM, mais uma prova em branco. Os valores de pH das soluções foram elevados para 10 através da solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 (item 2.6.12). Concomitantemente, preparou-se uma solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M tamponando-a também com o tampão supramencionado a fim de que o sinal entalpimétrico obtido apresentasse a maior intensidade possível, de acordo com o que foi demonstrado no item anterior. As medidas entalpimétricas resultantes da corrida analítica das soluções usando-se um sistema

de fluxo em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig. 4b) estão mostradas na figura 10.

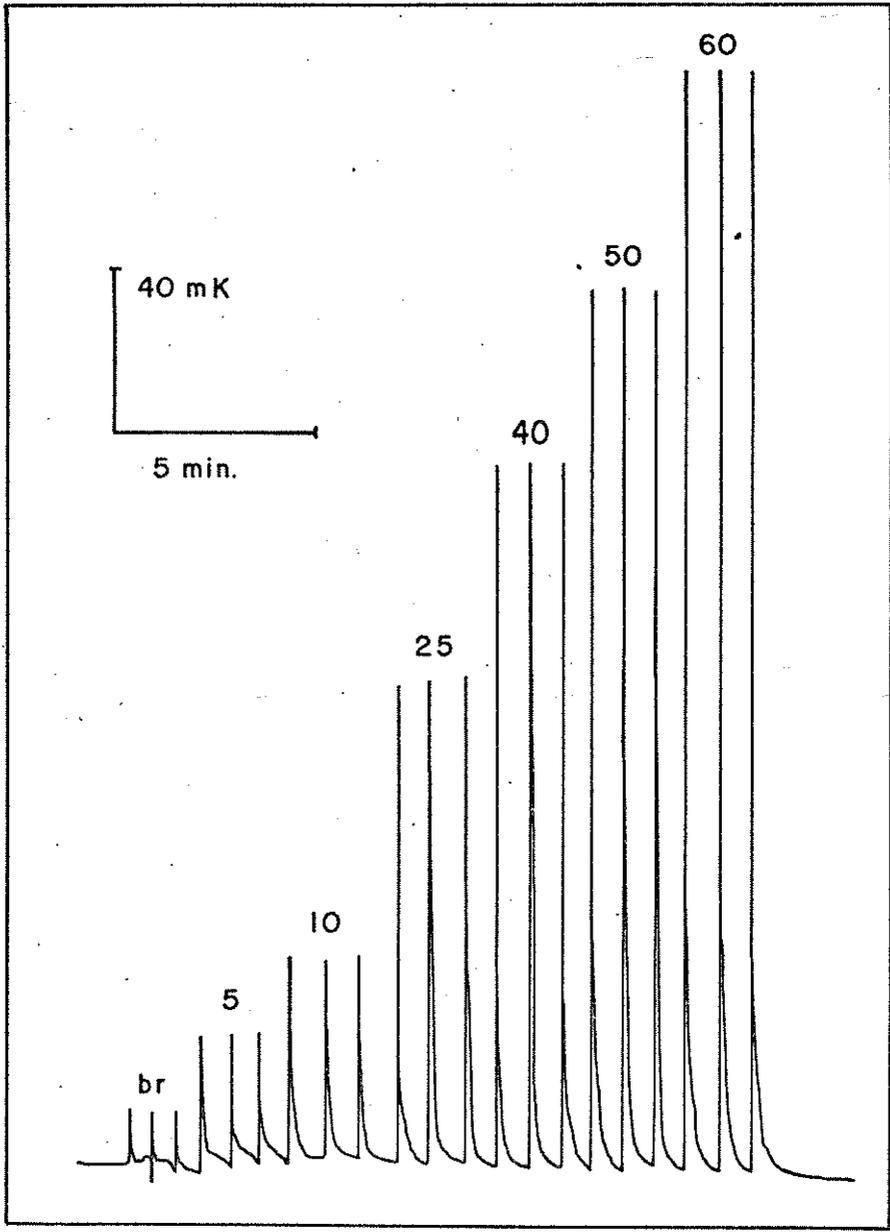
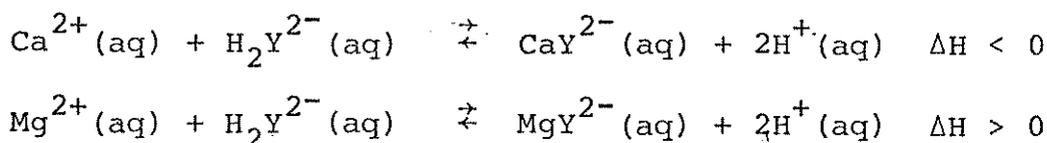


Figura 10 - Corrida da calibração para a reação de complexação dos íons de cálcio por Na<sub>2</sub>-EDTA usando-se a configuração em confluência. Os números locados acima dos sinais entalpimétricos, significam a concentração mM.

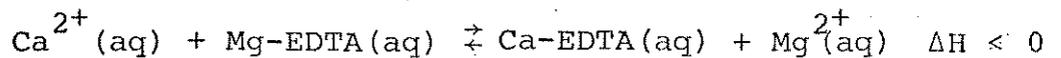
Conforme foi mencionado anteriormente, nas amostras de calcário, associado ao cálcio sempre está o magnésio, em maior ou menor proporção de acordo com o tipo de calcário (ver classificação de calcários, tabela 1, pág. 17). Também já se sabe que estes dois elementos químicos possuem propriedades semelhantes, exceto quanto ao calor de reação gerado nas reações de precipitação e complexação<sup>(36,27)</sup>. Portanto, na determinação de cálcio, o magnésio atua como um interferente que provoca uma diminuição no valor real da altura dos sinais entalpimétricos na reação de cálcio com Na<sub>2</sub>-EDTA. A explicação para esta alteração na determinação do cálcio é devido ao sinal algébrico dos calores de reação postos em jogo na reação de complexação do cálcio e do magnésio com Na<sub>2</sub>-EDTA<sup>(27)</sup>. Tendo-se em conta que, enquanto a reação do cálcio é exotérmica a do magnésio é endotérmica, originando assim efeitos contrários. Como consequência é gerado um gradiente diferente do valor verdadeiro para o sinal entalpimétrico relativo ao cálcio. Esta diferença é tanto maior quanto maior for a porcentagem de magnésio presente na amostra, porque não obstante o fato deste elemento possuir uma constante de estabilidade menor do que a do cálcio, a interferência ocorre porque o sinal entalpimétrico é a soma de todos os calores despreendidos ou absorvidos. As reações que se processam neste caso estão representadas pelas seguintes equações,



#### 3.4. Determinação da Concentração de Trabalho do Mg-EDTA

Pelo que foi observado no caso das reações do cálcio com oxalato de amônio e com Na<sub>2</sub>-EDTA, vários problemas foram cons

tatados dificultando assim, a sua determinação tanto pela formação de precipitado como pelo efeito térmico oposto gerado pelo magnésio, alterando o valor verdadeiro da medida entalpimétrica do cálcio. Para evitar a persistência destes fatores interferentes foram realizadas experiências utilizando-se o complexo Mg-EDTA. Com isso, elimina-se a possível interferência do magnésio pois pela própria composição do complexo não haverá a probabilidade de que o magnésio presente na solução venha a participar na geração de algum gradiente de calor. Deste modo, seguindo-se rigorosamente as condições que satisfaçam a determinação, o calor gerado será devido apenas à quantidade de cálcio presente na solução. Quando se procede à determinação do cálcio com Mg-EDTA ocorre o deslocamento do magnésio do complexo pelo cálcio pois a constante de estabilidade deste elemento é maior do que a do magnésio<sup>(17)</sup>, ocorrendo então a seguinte reação,



Depois de vários testes com soluções de concentrações variadas do complexante Mg-EDTA, reagindo com uma solução padrão de cálcio de concentração fixa, no caso 40 mM, optou-se por uma solução complexante de concentração igual a 0,20 M, porque uma das condições na análise usando-se um sistema de fluxo contínuo é que se tenha um reagente com concentração suficiente (em excesso) para interagir com as amostras<sup>(6)</sup>. Nos trabalhos desenvolvidos a concentração do Mg-EDTA comparada com a maior concentração de cálcio possível, após as diversas etapas de preparação das soluções de amostras padrão, amostras sintéticas e amostras em estudo, apresenta-se com um valor no mínimo quatro vezes maior do que a de qualquer amostra, assegurando portanto uma reação completa com a

massa do elemento contido nas amostras.

### 3.5. Reação de Complexação com Mg-EDTA

A partir da solução de cálcio em estoque, preparou-se soluções padrão na faixa de concentração de 5 a 40 mM, uma prova em branco e uma solução de Mg-EDTA 0,20 M. Regulou-se o pH de todas as soluções com a solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 (item 2.6.12). Como carregador inerte foi usada uma solução do tampão acima citado. Para a determinação das medidas foi usado um sistema de fluxo em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig. 4b). Uma corrida analítica típica está mostrada na figura 11.

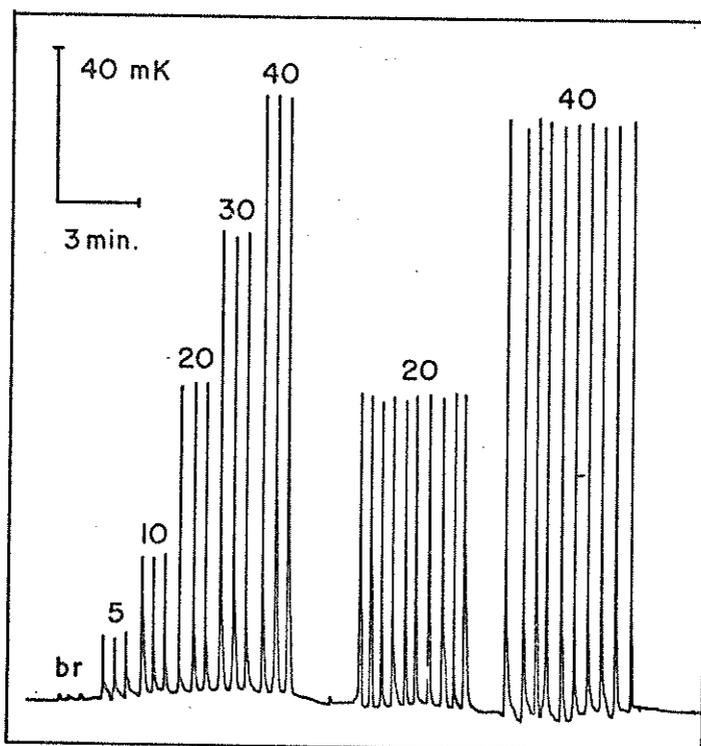


Figura 11 - Corrida analítica da reação de complexação do Mg-EDTA com os íons de cálcio na faixa de concentração de 5 a 40 mM e em seguida, a injeção sucessiva das soluções de 20 e 40 mM, respectivamente. Os números acima dos sinais entalpimétricos representam a concentração mM.

De acordo com estes dados, a concentração de cálcio,  $C_{Ca}$  (mM), está diretamente relacionada com o sinal entalpimétrico  $\Delta T$  (mK) através da seguinte equação,

$$\Delta T = -1,398 + 3,937 C_{Ca} \quad (3.1)$$

apresentando um coeficiente de correlação de 0,9993. O desvio padrão obtido pela repetição sucessiva da medida da mesma amostra por dez vezes foi igual a 0,41 mK ao nível de concentração de 20mM e de 0,55 mK ao nível de concentração de 40 mM, o que corresponde a uma incerteza de  $20,00 \pm 0,10$  e  $40,00 \pm 0,14$ , respectivamente.

### 3.6. Vantagens no Uso de Mg-EDTA

O emprego do complexo Mg-EDTA em substituição ao complexo  $Na_2$ -EDTA apresenta vantagens como, por exemplo, a não interferência do magnésio quando presente numa amostra. Também, verificou-se que a magnitude do calor de reação do cálcio com Mg-EDTA é maior do que com o  $Na_2$ -EDTA como pode ser observado na figura 12. Estes resultados estão de acordo com informações anteriores<sup>(49)</sup>. O resultado das medidas realizadas com as reações de complexação do cálcio com  $Na_2$ -EDTA e Mg-EDTA, demonstram que o uso deste complexo torna-se vantajoso quando lida-se com amostras que apresentem baixo teor de cálcio por aumentar a magnitude do sinal entalpimétrico em aproximadamente 25 - 27%. Por outro lado, teores elevados de magnésio presente numa amostra não interferem já que este complexo é seletivo para a determinação de cálcio.

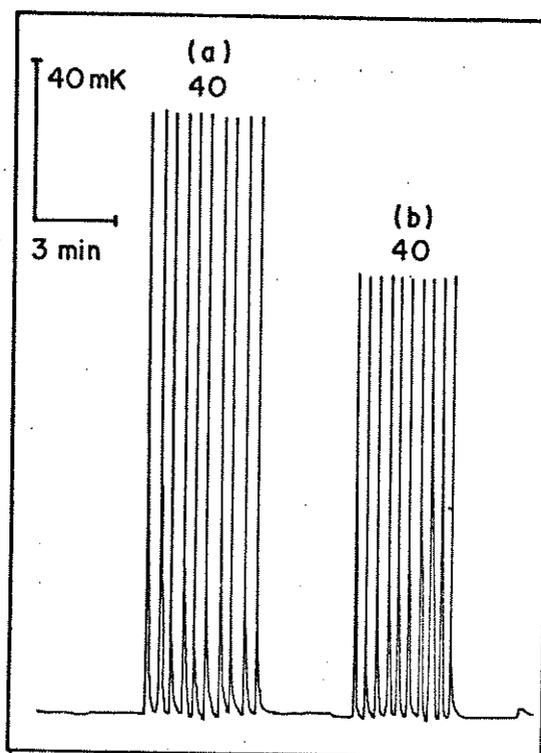


Figura 12 - Corrida analítica de uma reação de complexação de íons de cálcio em solução 40 mM, usando-se como reagente: (a) Mg-EDTA e (b) Na<sub>2</sub>-EDTA. Os números acima dos sinais entalpimétricos representam a concentração mM.

### 3.7. Efeito de Interferentes

Os principais componentes de um calcário além do cálcio e magnésio, são normalmente silício, ferro e alumínio. Outros elementos químicos participam da sua composição como por exemplo, sódio, potássio, fósforo, manganês, titânio, etc. Quando do desenvolvimento de um método de análise química essas interferências devem ser levadas em consideração. Para tanto são usadas várias técnicas no decorrer do processo tais como, filtração, evaporação, adição de substâncias, etc, que visem suprimir possíveis interferências destes elementos. Por conseguinte, na determinação do cálcio foram considerados estes elementos mais o magnésio devido a contribuição dos mesmos como interferentes tendo em vista o valor elevado das suas constantes de estabilidade e entalpias de reação.<sup>(17)</sup>

Procurou-se portanto, eliminar a interferência destes elementos na determinação do cálcio, adicionando-se cloridrato de hidroxilamina (item 2.6.15), que atua como redutora para o ferro e outros elementos que podem estar presentes e são passíveis de sofrerem redução, como por exemplo, manganês e titânio. Trietanolamina (item 2.6.16) foi também usada, pois age como complexante para o ferro, alumínio e manganês<sup>(26,50)</sup>. Geralmente na prática, usa-se adicionando à trietanolamina, cianeto de potássio (item 2.6.16) que desempenha a função de complexante para cobre, níquel, ferro, etc<sup>(26)</sup>. Neste caso, deve-se ter precauções quanto ao seu uso devido à sua volatilidade e alta toxidez, principalmente em meio ácido quando o ácido cianídrico é formado<sup>(50)</sup>. Portanto, este complexante somente deve ser usado em meio alcalino ou fracamente ácido. Este complexante pode ser substituído por tiois<sup>(26)</sup>. Assim, como medida de segurança é rotineiro adicioná-lo somente após a adição da solução tampão no caso  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10<sup>(25)</sup> (item 2.6.12).

Para o estudo da interferência dos elementos interferentes e a eficiência das substâncias redutora, complexante, solução tampão e reagente, usando-se balões volumétricos calibrados de 25 ml. Preparou-se a partir da solução padrão em estoque de cálcio 400 mM (item 2.6.3) uma série de soluções padrão na faixa de concentração de 5 a 40 mM e uma outra com cinco soluções reproduzindo amostras sintéticas com a concentração de cálcio igual a 20 mM e quantidades conhecidas de magnésio, ferro e alumínio. A seguir adicionou-se em todas as soluções e à prova em branco, 1 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina a 10% (item 2.6.15); agitou-se e deixou-se em repouso durante 5 minutos. Adicionou-se 5 ml da solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 (item 2.6.16) e em seguida 1 ml da solução complexante a 40% em trietanolamina e 6% em

em cianeto de potássio<sup>(25,26,50)</sup> (item 2.6.16); completou-se o volume com água destilada e agitou-se para homogeneizar. Paralela - mente preparou-se um fluido carregador contendo as soluções redutora, tampão e complexante nas mesmas proporções que foram utilizadas no preparo das soluções padrão de cálcio e amostras sintéticas. Como reagente foi usado o complexante Mg-EDTA 0,20 M tamponado (item 2.6.14). A corrida analítica para estas soluções usando-se uma configuração em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig.4b) está mostrada na figura 13 e os resultados obtidos estão representados na tabela 4.

Tabela 4 - Efeito de Interferentes na Determinação Entalpmétrica de Cálcio numa Solução Sintética de Calcário

Amostra Sintética	Concentração colocada, mM				Ca Encontrado (mM)	E.R. (%)
	Ca	Mg	Al	Fe		
A	20,0	20,0	-	-	19,9	-0,5
B	20,0	-	0,4	-	20,1	+0,5
C	20,0	-	-	0,3	19,9	-0,5
D	20,0	-	0,4	0,3	20,0	0
E	20,0	20,0	0,4	0,3	20,1	+0,5

Pode-se verificar analisando os resultados da tabela 4 que os valores de cálcio obtidos são aceitáveis, tendo em vista que, uma das dificuldades que surge no decorrer da preparação das amostras é a formação de precipitados (ferro, alumínio, magnésio, etc.). Este fato, pode provocar erros na determinação principalmente quando as concentrações dos elementos que formam estes precipitados são elevadas, devido aos problemas de coprecipitação ,

adsorção, oclusão, etc, que podem surgir e também porque estes precipitados podem ser aspirados na linha de fluxo. Sendo assim, para minimizar possíveis fontes de erro, teve-se o cuidado de aspirar apenas a porção sobrenadante das soluções. Com isso, contorna-se ou evita-se mais uma etapa analítica que seria uma filtração. Portanto, os resultados obtidos demonstram a eficiência das substâncias redutora, tampão e complexante nas proporções adicionadas viabilizando assim, o uso do método analítico complexométrico para a determinação entalpimétrica de cálcio.

### 3.8. Determinação de Cálcio

#### 3.8.1. Procedimento Analítico

Para o preparo das soluções padrão, amostras certificadas e amostras em estudo, para a determinação de cálcio, procedeu-se da maneira descrita a seguir.

Para o levantamento da curva padrão de cálcio na faixa de concentração de 5 a 40 mM, transferiu-se para balões volumétricos calibrados de 25 ml, volumes adequados da solução padrão de cálcio em estoque (item 2.6.3). Das soluções das amostras certificadas e em estudo, transferiu-se 5 ml de cada uma para balões volumétricos também de 25 ml. Nestas soluções foi adicionado 1 ml de cloridrato de hidroxilamina a 10% (item 2.6.15), homogeneizou-se deixando-se em repouso durante 5 minutos. Acrescentou-se 5 ml de solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10<sup>(50)</sup> (item 2.6.12) e a seguir, 1 ml da solução complexante a 40% em trietanolamina e 6% em KCN (item 2.6.16). No decorrer da preparação das amostras certificadas e em estudo ocorreu a formação de precipitado (Mg, Fe, Al, etc).

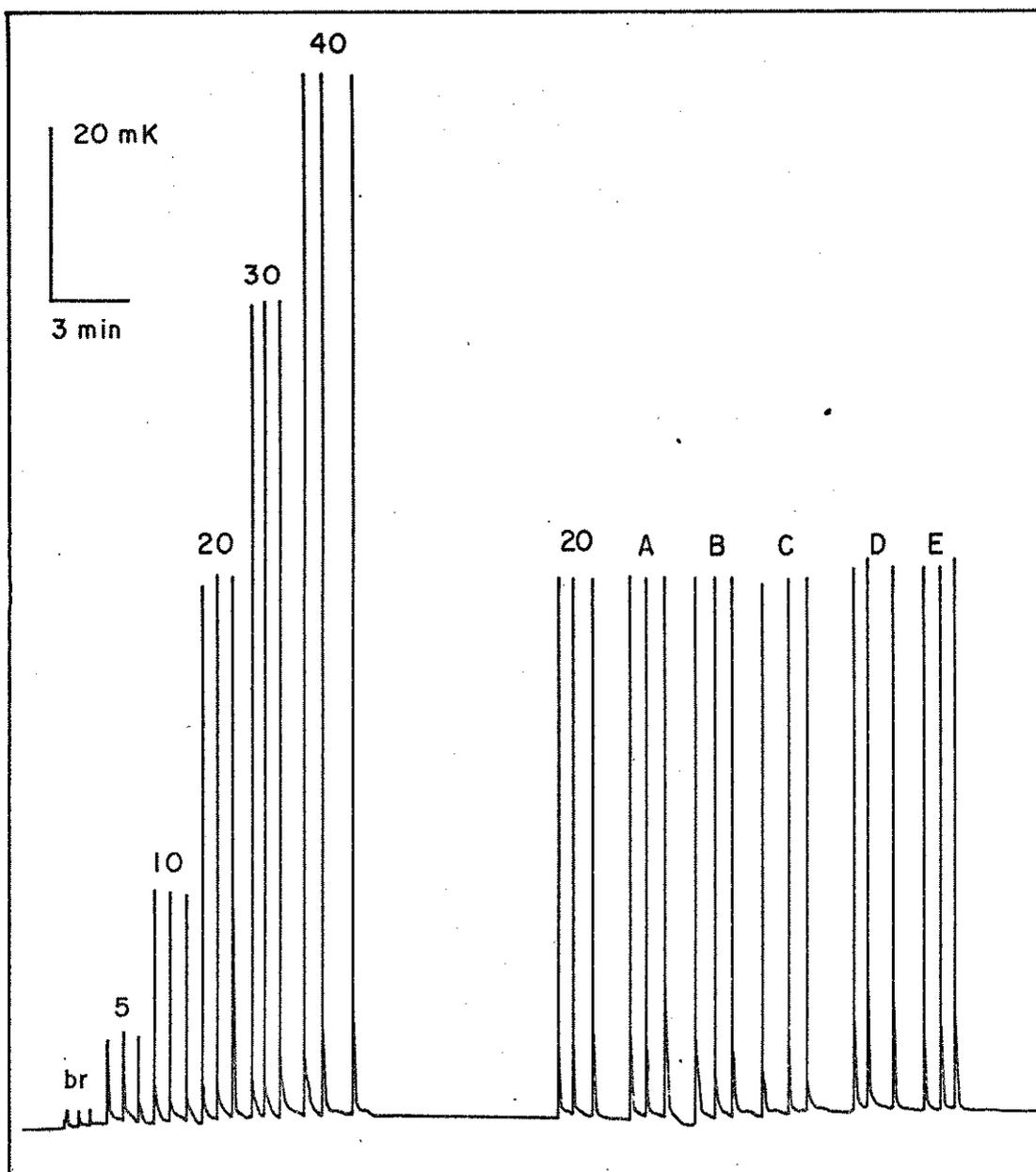


Figura 13 - Corrida de calibração para a reação de complexação dos íons de cálcio com Mg-EDTA, seguida de amostras sintéticas. Os números e as letras acima dos sinais entalpimétricos significam a concentração mM e as amostras sintéticas conforme a tabela 4, respectivamente.

Completou-se o volume com água destilada agitando-se cada uma das soluções para que se processasse a homogeneização. As soluções assim preparadas foram aspiradas (parte sobrenadante) e introduzidas no fluxo, para a medida do sinal entalpimétrico.

### 3.8.2. Levantamento da Curva Padrão de Cálcio Usando-se Mg-EDTA.

Conforme o procedimento analítico citado no item anterior, processou-se a corrida analítica das soluções padrão de cálcio, usando-se um sistema de fluxo contínuo com uma configuração em confluência (fig.3b) e uma coluna de reação empacotada (fig.4b). Obteve-se resultados com um coeficiente de correlação de 0,9995, conforme é mostrado na figura 14.

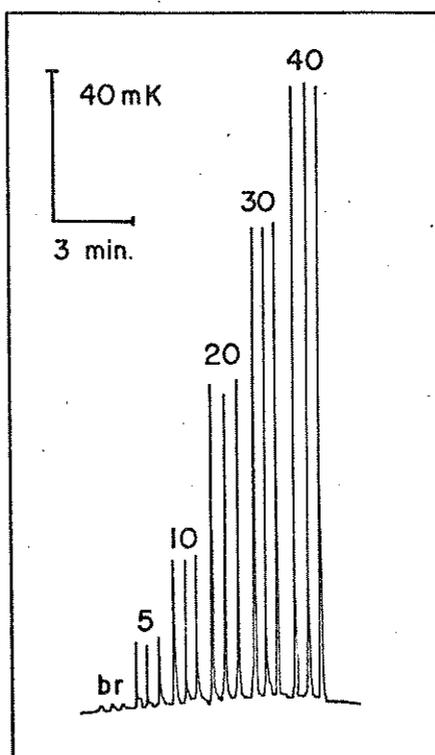


Figura 14 - Corrida de calibração para o levantamento da curva padrão de cálcio através da reação de complexação com Mg-EDTA. Os números acima dos sinais entalpimétricos representam a concentração mM.

### 3.8.3. Determinação de Cálcio nas Amostras

Após a otimização dos métodos analíticos adaptando-os de modo que pudessem ser utilizados em um sistema de fluxo contínuo, foram realizadas as injeções das amostras propriamente dito, já que no período de testes foram usadas apenas amostras sintéticas de calcário.

Foi feita uma corrida analítica das soluções para levantamento da curva padrão de cálcio (item 3.8.2), seguida pela injeção de amostras sintéticas de calcário, amostras certificadas e as amostras selecionadas para estudo. Para isto, foram escolhidas amostras com teores variados de cada um dos elementos que normalmente estão presentes em maior quantidade ou que são mais importantes nos calcários, conforme foi citado no item 3.7. Em relação as amostras selecionados para análise, deve ser observado que os valores de cálcio considerados para comparação com os resultados obtidos pelo método entalpimétrico foram alcançados por diferentes técnicas analíticas, como será mostrado posteriormente. Portanto, exceto as amostras fornecidas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) que tem seus valores certificados, as demais tiveram seus valores aceitos, sendo usados para termos de comparação com os valores obtidos através do método entalpimétrico proposto.

A figura 15 mostra uma corrida analítica das soluções padrão de cálcio, seguida de quatro amostras sintéticas e as amostras certificadas e em estudo, selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho. Deve ser observado nesta figura que o sinal entalpimétrico relativo a amostra certificada de cimento (IPT-46) é correspondente à metade da concentração de cálcio existente na amostra visto que na etapa de preparação da amostra, usou-se uma

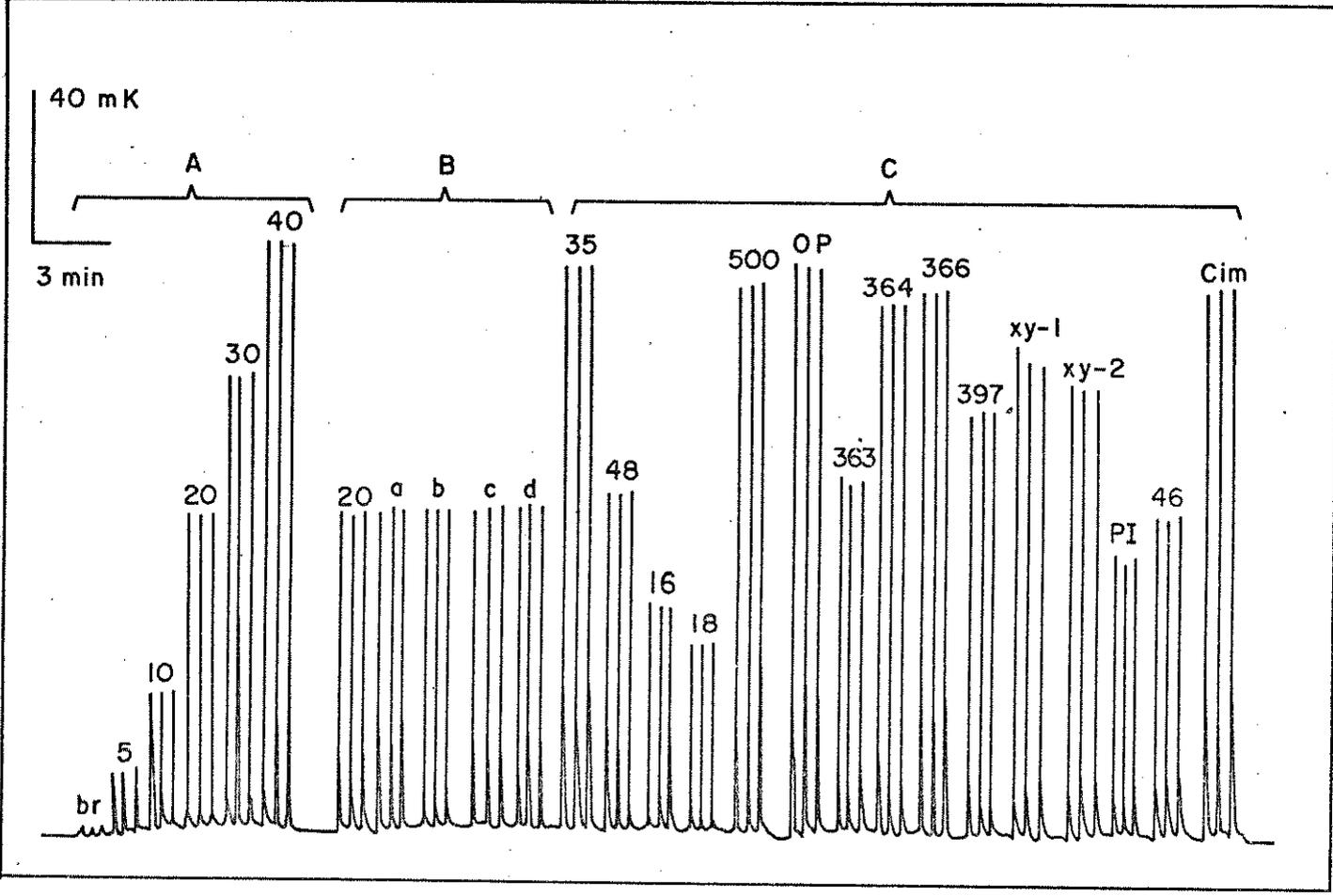


Figura 15 - Corrida de calibração para a curva padrão, amostras sintéticas, amostras certificadas e em estudo.

- A. Curva padrão de cálcio onde, os números acima dos sinais entalpimétricos representam a concentração mM de cálcio
- B. Corrida analítica da solução padrão de cálcio 20mM e das amostras sintéticas de calcário.

Amostra Sintét.	Quantidade colocada (mM)			
	Ca	Mg	Al	Fe
a	20,0	20,0	-	-
b	20,0	-	1,0	-
c	20,0	-	-	1,0
d	20,0	20,0	1,0	1,0

- C. Corrida analítica das amostras certificadas e em estudo.

diluição duas vezes maior do que a usada para as demais amostras em virtude da quantidade de precipitado formado. Pelas condições analíticas e instrumentais empregadas na análise, obteve-se uma velocidade de determinação analítica de aproximadamente 100 amostras por hora.

#### 3.8.4. Cálculos

Considerando-se o fator de diluição da amostra, o fator de conversão de cálcio para óxido de cálcio e conhecendo-se a concentração mM de cálcio obtida através da equação (3.1), pode-se determinar a porcentagem de óxido de cálcio presente nas amostras através da seguinte equação,

$$\% \text{ CaO} = 1,4 \text{ C}_{\text{Ca}} \quad (3.2)$$

#### 3.8.5. Resultados

A tabela 5 fornece os resultados para a determinação de cálcio em várias amostras, incluindo três certificadas fornecidas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, São Paulo. Estão colocadas também na tabela 5 os teores de MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando disponíveis, bem como informações sobre a natureza e procedência da amostra.

Para as amostras não certificadas, decidiu-se fazer a determinação de cálcio por meio de outras técnicas, com o propósito de confirmar as informações enviadas no rótulo e permitir uma comparação segura. A tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5 - Resultados das Determinações de Óxido de Cálcio nas Amostras Certificadas e em Estudo.

Amostra	% MgO (m/m)	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m/m)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m/m)	% CaO (m/m)		Erro Relat. (%)
				V. Aceito	Met. Entalpim.	
IPT-35 <sup>a</sup>	0,70	0,14	0,24	53,8	53,3	-0,9
IPT-48 <sup>b</sup>	21,2	0,17	0,17	31,0	31,4	+1,3
IPT-46 <sup>c</sup>	6,2	2,34	4,7	60,9	60,6	-0,5
PQ 121500 <sup>d</sup>	1,10	-	-	52,1	51,5	-1,1
Calcita OP <sup>e</sup>	0,50	-	-	54,7	54,0	-1,3
DAX-363 <sup>f</sup>	12,4	0,22	3,23	33,5	33,8	+0,9
DAX-364 <sup>f</sup>	1,8	0,32	0,88	50,3	50,0	-0,6
DAX-366 <sup>f</sup>	0,4	0,09	0,76	51,6	51,1	-1,0
DAX-397 <sup>f</sup>	6,2	1,09	0,74	40,0	40,0	0
XY-1 <sup>g</sup>	1,0	3,99	-	45,9	45,4	-1,1
XY-2 <sup>g</sup>	0,1	7,49	-	43,4	42,9	-1,1
PI <sup>h</sup>	23,5	-	-	26,1	26,1	0
PQ 122016 <sup>i</sup>	25,5	-	-	21,6	21,8	+0,9
PQ 122018 <sup>i</sup>	29,4	-	-	17,6	18,1	+2,8
CIMENTO <sup>j</sup>	2,7	-	-	52,4	51,8	-1,7

<sup>a</sup> Amostra certificada de calcário calcítico.

<sup>b</sup> Amostra certificada de calcário dolomítico.

<sup>c</sup> Amostra certificada de cimento Portland comum.

<sup>d</sup> Amostra de calcita de procedência do lab. Puriquímica, SP.

<sup>e</sup> Amostra de calcita do município de Ouro Preto, MG.

<sup>f</sup> Amostras de calcários do município de Aveiro, PA.

<sup>g</sup> Amostra de calcário do Território Fed. do Amapá.

<sup>h</sup> Amostra de calcário do município de Antonio Almeida, PI.

<sup>i</sup> Amostras de calcário de procedência do lab. Puriquímica, SP.

<sup>j</sup> Amostra de cimento do município de Votorantim, SP.

Tabela 6 - Valores para o Teor de CaO(m/m) em Amostras de Calcário e Cimento Obtidos pelo Método Entalpimétrico e por Outros Métodos.

Amostras	Método Entalpimét.	Método Volumétrico	Método Ab:Atômica	Método F.de Chama	Média
PQ 121500	51,5	52,4	51,9	52,1	52,1
Calcita OP	54,0	54,5	53,9	54,7	54,4
DAX-363	33,8	33,7	33,2	33,5	33,5
DAX-364	50,0	50,5	50,4	50,1	50,3
DAX-366	51,1	51,5	52,3	51,2	51,7
DAX-397	40,0	40,1	40,5	40,7	40,4
XY-1	45,4	46,5	46,9	46,8	46,7
XY-2	42,9	43,3	43,4	43,3	43,3
PI	26,1	26,2	26,3	26,5	26,3
PQ 122016	21,8	21,6	21,3	21,4	21,4
PQ 122018	18,1	17,7	17,1	17,2	17,3
CIMENTO	51,5	52,4	51,4	52,2	52,0

### 3.8.6. Discussão

A precisão e exatidão do método entalpimétrico é da ordem de 1,0% conforme pode-se verificar pelos resultados da tabela 5. Esta precisão é comparada favoravelmente com a obtida através de outros métodos analíticos<sup>(36)</sup>.

Os resultados apresentados na tabela 6 mostraram que os valores para o teor de CaO oriundos do rótulos das amostras estudadas foram todos confirmados, mostrando resultados concordantes com aqueles obtidos pelo método entalpimétrico.

De posse dos resultados apresentados nas tabelas 5 e 6, pode-se observar que o método proposto apresenta algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais:

- a) Simplicidade das operações. Com isto temos uma redução do tempo gasto para a realização de uma análise;
- b) Significativa diminuição do consumo de reagentes;
- c) Este método permite seu uso em qualquer laboratório analítico considerando-se o preço do material empregado na montagem do equipamento;
- d) Baixo custo por análise.

## CAPÍTULO 4

### DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO

O magnésio tal como o cálcio é um dos metais mais amplamente distribuídos na crosta terrestre, ocorrendo geralmente na forma combinada. Sua ocorrência se evidencia em diversos minérios como por exemplo, magnesita, calcário e também em solos, plantas, águas, etc. Sua determinação muitas vezes torna-se necessária num grande número de substâncias como as citadas acima com a finalidade de controle de qualidade no uso industrial, como fertilizante na construção civil, etc.

#### 4.1. Experiências Preliminares

##### 4.1.1. Reações de Precipitação do Cálcio

Na prática, com frequência, a precipitação de cálcio é feita na presença de magnésio e vice-versa. Como já foi citado anteriormente, estes dois elementos geralmente se encontram associados na natureza. Nesta etapa do trabalho, procurou-se testar métodos gravimétricos de separação só que, como o interesse está na determinação do magnésio na solução, realizou-se a precipitação do cálcio. Para estas experiências, utilizam-se duas técnicas gravimétricas para o cálcio. A primeira consistiu na precipitação do cálcio com uma solução de oxalato de amônio em excesso, o que favorece a formação de um sal complexo entre o magnésio e o íon amônio (19,22,23,28). Este sal por sua vez, pode formar soluções su-

persaturadas que são estáveis mantendo assim o magnésio em solução (19, 22, 23). A segunda técnica consistiu na precipitação do cálcio por meio de adição da solução de molibdato de amônio e solução tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 (item 2.6.12), ficando o magnésio em solução (49) para reagir com o complexo  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ .

#### 4.1.1.1. Reação de Precipitação de Cálcio com Oxalato de Amônio

Fêz-se a mistura de alíquotas das soluções padrão de cálcio e de magnésio 400 mM (itens 2.6.3. e 2.6.6) para a simulação de uma amostra sintética de calcário em beakers de 50 ml, de tal modo que nas soluções finais, resultaram as seguintes composições: 0:20, 5:20, 10:20, 20:20, 30:20 e 40:20 mM de cálcio e magnésio, respectivamente em cada becker. Em seguida, adicionou-se 5 ml de água destilada, 3-4 gotas do indicador vermelho de metila. Levou-se à ebulição em chapa elétrica, acrescentando-se nesta etapa, 10 ml de solução de oxalato de amônio a 10% (item 2.6.23) ocorrendo a formação de um precipitado branco. Logo a seguir foi adicionado, gota a gota, solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 (item 2.6.18) até a neutralização. Deixou-se a solução em repouso sem aquecimento por 1 hora. Adicionou-se mais 2 ml da solução de oxalato de amônio a 10%. Acrescentou-se a cada solução para regular o pH solução tampão de borato  $10^{-2}\text{M}$  pH 9,18 (item 2.6.19) verificando-se o pH através de um pHmêtro e transferindo-se quantitativamente o conteúdo de cada becker para balões volumétricos calibrados de 25ml, completando-se o volume com a solução tampão. Paralelamente, preparou-se uma curva padrão para o magnésio na faixa de concentração de 5 a 40 mM e, uma prova em branco nas mesmas condições das amostras sintéticas. Como reagente foi usado a solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$

0,20 M pH 9,18 (item 2.6.20) e como carregador a própria solução tampão. Fazendo-se a corrida analítica usando-se um sistema de fluxo em confluência (fig.3b) e uma coluna de reação empacotada (fig.4b), foram obtidos sinais entalpimétricos relativos às aspirações das soluções da curva padrão e da parte sobrenadante das soluções sintéticas segundo a reação de complexação do magnésio com  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ . (25,28)

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras sintéticas com aqueles da curva padrão, observou-se valores de concentração para o magnésio nas amostras sintéticas menores do que o esperado. Este fato é devido provavelmente à ocorrência de coprecipitação, pós-precipitação, adsorção ou, à reação lenta do magnésio. As incertezas dos resultados obtidos levaram à conclusão de que este método não seria adequado para a determinação de magnésio, porque na grande maioria das vezes que se analisa uma amostra onde há a presença de cálcio e magnésio, normalmente o cálcio sempre aparece como o elemento em maior quantidade.

#### 4.1.1.2. Reação de Precipitação de Cálcio com Molibdato de Amônio

A preparação das soluções padrão, da prova em branco e das amostras sintéticas foi feita de tal modo que as concentrações finais ficassem iguais as da parte relativa à reação de precipitação com o oxalato de amônio (item 4.1.1.1). Acrescentou-se 5 ml de água destilada a cada becker contendo as soluções e fêz-se o aquecimento até  $+80^\circ\text{C}$  em chapa elétrica, adicionou-se 5 ml de solução de molibdato de amônio a 10% (item 2.6.23) agitando cada solução po 2-3 minutos. Acrescentou-se a seguir 2 ml de solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 (item 2.6.12) e levou-se ao aquecimento até a ebulição durante 5 minutos, ocorrendo nesta etapa a formação do

precipitado branco de molibdato de cálcio. As soluções foram retiradas da chapa elétrica e deixadas em repouso para esfriar. Adicionou-se então mais 2 ml da solução tampão  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  pH 10 ; mediu-se o pH de cada solução através de pH-metro, transferindo-as em seguida para balões volumétricos calibrados de 25 ml; completou-se o volume com a solução tampão supramencionada. Como reagente foi usada a solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M pH 10 (item 2.6.13) e como solução carregadora foi usado o próprio tampão acima citado. Fêz-se a corrida analítica no entalpímetro (item 2.1) usando-se uma configuração em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig. 4b), obtendo-se os sinais entalpimétricos relativos a cada solução padrão e amostras sintéticas. Neste caso, também foram observados valores de concentração para o magnésio nas amostras sintéticas menores do que o esperado. Provavelmente, as causas como no caso do oxalato de amônio (item 4.1.1.1) são devidas aos mesmos fatores que contribuíram para inviabilizar o método anterior, isto é, coprecipitação pos-precipitação, adsorção, etc. Por estas razões julgou-se inadequado o uso deste procedimento para a determinação direta do magnésio em calcários, dolomitas, etc; empregando-se a técnica entalpimétrica num sistema de fluxo contínuo.

#### 4.2. Reação Complexométrica do Magnésio com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$

Tendo em vista os problemas observados nas experiências anteriores (itens 4.1.1.1 e 4.1.1.2) levadas a efeito na determinação direta de magnésio na presença de cálcio, usando-se a entalpimetria de fluxo contínuo, procurou-se empregar outros métodos que viabilizassem esta determinação de modo que fosse mini

mizado ao máximo os efeitos dos interferentes. Sendo assim, utilizou-se como uma das alternativas a determinação complexométrica conjunta do magnésio e cálcio em solução usando-se o  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$

#### 4.2.1. Influência da Acidez na Reação de Complexação do Magnésio com $\text{Na}_2\text{-EDTA}$

Como já é do nosso conhecimento <sup>(27)</sup> que o complexante  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  apresenta um comportamento diferente em termos de dissociação, à medida que aumenta o pH do meio, procurou-se inicialmente fazer o estudo deste comportamento. Este estudo visou a obtenção do melhor valor de pH onde fosse gerado um sinal entalpimétrico de maior magnitude, usando-se para isto uma solução de magnésio de concentração conhecida. Portanto, a partir da solução padrão em estoque de magnésio 400 mM (item 2.6.6) prepararam-se duas séries de soluções padrão de magnésio, sendo uma com cinco soluções 25 mM e a outra com cinco soluções 80 mM, respectivamente. Regulou-se o pH de cada um das soluções de cada série para os seguintes valores, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 e 11,0 com solução de NaOH a 10% (item 2.6.10). Concomitantemente, prepararam-se cinco soluções de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M sendo cada uma regulada para cada valor de pH acima citado (item 2.6.11). A seguir foi realizada a determinação interagindo-se as soluções padrão de magnésio com as soluções de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M de mesmo valor de pH, utilizando-se o sistema de fluxo em linha única (fig.3a) e uma coluna de reação empacotada (fig. 4b) obtendo-se sinais entalpimétricos diferenciados para as soluções de magnésio de mesma concentração quando as medidas eram realizadas a diferentes valores de pH. Os resultados obtidos são mostrado na fig. 16. Observa-se que, para valores crescentes de

pH foram obtidos sinais entalpimétricos de maior magnitude para as soluções de mesma concentração até o valor de pH 9. Daí em diante, verificou-se uma diminuição brusca do sinal entalpimétrico de tal modo que em pH 10, praticamente não havia geração de sinal. Isto se justifica pela ocorrência de precipitação do magnésio sob a forma de hidróxido o que era evidenciado pela formação de um precipitado branco gelatinoso nas soluções padrão de magnésio de 25 e 80 mM de pH 10,0 e 11,0.

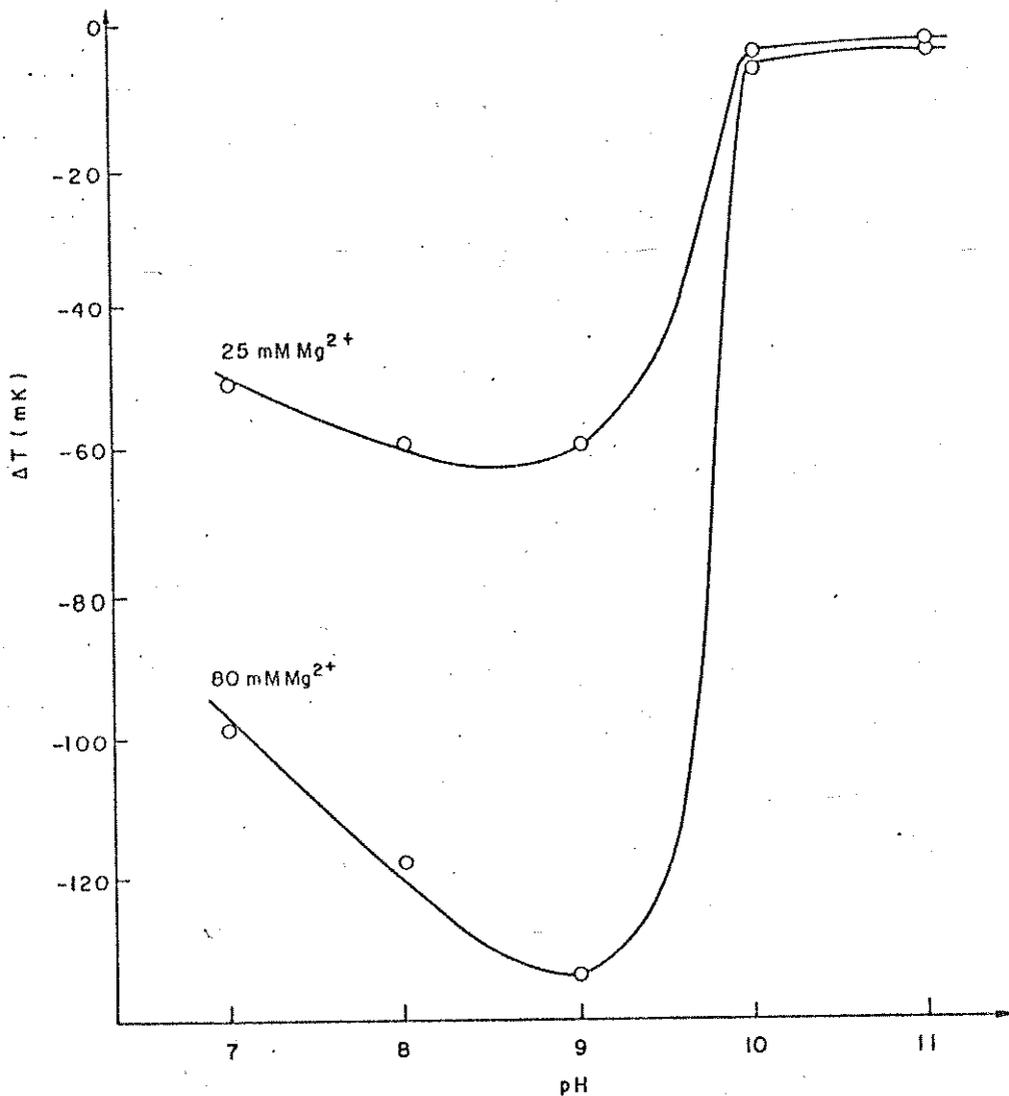


Figura 16 - Efeito da acidez na magnitude do sinal entalpimétrico, usando-se duas séries de soluções padrão de magnésio de 25 e 80 mM em reação de complexação com solução de Na<sub>2</sub>-EDTA 0,20 M.

### 4.3. Determinação Conjunta de Cálcio e Magnésio com Na<sub>2</sub>-EDTA.

Nesta etapa, procurou-se desenvolver um método que permitisse a determinação de magnésio por entalpimetria sem a separação prévia do cálcio como é feito, por exemplo, na reação de precipitação (19,22,23,38). Para isto, usou-se o método complexométrico descrito a seguir.

Conforme foi exposto no item 3.2, tem-se um valor crescente para o sinal entalpimétrico do cálcio à medida que aumenta o pH até um valor máximo de pH 10, tornando-se constante para valores superiores. No caso do magnésio, de acordo com o que foi relatado no item 4.2.1, obteve-se um sinal entalpimétrico máximo na faixa de pH 9.

Considerando-se estes dois casos, procurou-se otimizar um processo de determinação do magnésio, compatibilizando estas duas situações, sem a necessidade de separação prévia do cálcio.

#### 4.3.1. Procedimento Analítico

##### 4.3.1.1. Levantamento das Curvas Padrão para Cálcio e para Magnésio

Levando-se em consideração o que foi exposto nos itens 3.2.e 4.2.1, prepararam-se soluções padrão de cálcio e de magnésio na faixa de concentração de 5 a 40 mM do seguinte modo. Transferiu-se alíquotas convenientes das soluções padrão em estoque para beakers de 50 ml, adicionou-se 10 ml de água destilada tendo sido o pH de cada solução ajustado para um valor compreendi

do entre 8,5 e 9,0 usando-se solução de NaOH a 10% (item 2.6.10). Em seguida, tamponou-se cada uma das soluções com o tampão borato  $10^{-2}$  M, pH 9,18 (item 2.6.19). Transferiu-se cada solução para balões volumétricos calibrados de 25 ml e completou-se o volume com o tampão supracitado. Agitou-se para homogeneizar as soluções. Como reagente, foi usada a solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M que teve seu pH ajustado para um valor entre 8,5 e 9,0 com solução de NaOH 10% (item 2.6.10) e tamponado a seguir com o tampão borato supramencionado; como solução carregadora foi usado o próprio tampão de borato. Em seguida, usando-se uma configuração em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig.4b) foi feita uma corrida analítica para a obtenção das curvas padrão de cálcio e de magnésio conforme pode ser observado na figura 17. Dentro dos limites de concentração de 5 a 40 mM foi alcançada uma resposta linear. A partir destas curvas, procurou-se estabelecer equações que permitissem a determinação de magnésio na presença de cálcio e outros interferentes que são comuns em calcários. De acordo com a equação da reta, pode-se estabelecer parâmetros envolvendo os dados obtidos através dos sinais entalpimétricos das curvas padrão para o cálcio e para o magnésio.

#### 4.3.1.2. Equação Entalpimétrica para o Cálcio

Baseando-se nos dados da figura 17, estabeleceu-se a seguinte equação da reta para o cálcio,

$$S_{Ca} = a_1 C_{Ca} + b_1 \quad (4.1)$$

onde  $S_{Ca}$  é a medida, em centímetros, da altura do sinal entalpimétrico da solução padrão de cálcio,  $a_1$  é o coeficiente de inclinação,  $C_{Ca}$  é a concentração mM de cálcio e,  $b_1$  é a interscissão da reta.

#### 4.3.1.3. Equação Entalpimétrica para o Magnésio

De modo semelhante como foi feito no caso anterior para o cálcio, tem-se a seguinte equação da reta para o magnésio,

$$S_{Mg} = a_2 C_{Mg} + b_2 \quad (4.2)$$

onde,  $S_{Mg}$  é a medida, em centímetros, da altura do sinal entalpimétrico da solução padrão de magnésio,  $a_2$  é o coeficiente de inclinação,  $C_{Mg}$  é a concentração mM do magnésio e,  $b_2$  é a interscissão da reta.

#### 4.3.1.4. Determinação do Sinal Entalpimétrico Total

Para se obter o sinal entalpimétrico total ( $S_T$ ), resultante de uma solução onde estão presentes estes dois elementos, soma-se as equações (4.1) e (4.2).

$$S_T = S_{Ca} + S_{Mg} \quad (4.3)$$

ou seja,

$$S_T = (a_1 C_{Ca} + b_1) + (a_2 C_{Mg} + b_2) \quad (4.4)$$

#### 4.4. Determinação da Concentração de Magnésio

Dispondo-se dos valores de cálcio obtidos usando-se o procedimento exposto no item 3.8, para a determinação da concentração de magnésio pode ser feita pelo rearranjo da equação (4.4) e, dispondo-se do valor do sinal total, tem-se,

$$C_{Mg} = \frac{S_T - a_1 C_{Ca} - b_1 - b_2}{a_2} \quad (4.5)$$

A figura 17 apresenta sinais entalpimétricos típicos de uma corrida de calibração. Para estes dados, os sinais entalpimétricos do cálcio e do magnésio podem ser representados da seguinte maneira,

$$S_{Ca} = -0,149 + 0,165 C_{Ca}$$

para o cálcio com um coeficiente de correlação de 0,9999 e,

$$S_{Mg} = 0,087 - 0,159 C_{Mg}$$

para o magnésio com um coeficiente de correlação de 0,9999.

Assim, de acordo com a equação (4.5), a concentração de magnésio na amostra será dada por,

$$C_{Mg} = \frac{S_T - 0,165 C_{Ca} - 0,062}{-0,159}$$

para o exemplo da figura 17. Entretanto, deve ser observado que todas as vezes que for realizada a análise de uma amostra, deve ser feito paralelamente o levantamento das curvas padrão para o cálcio e para o magnésio a fim de que sejam estipulados os valores dos parâmetros da reta para cada um destes elementos naquelas condições.

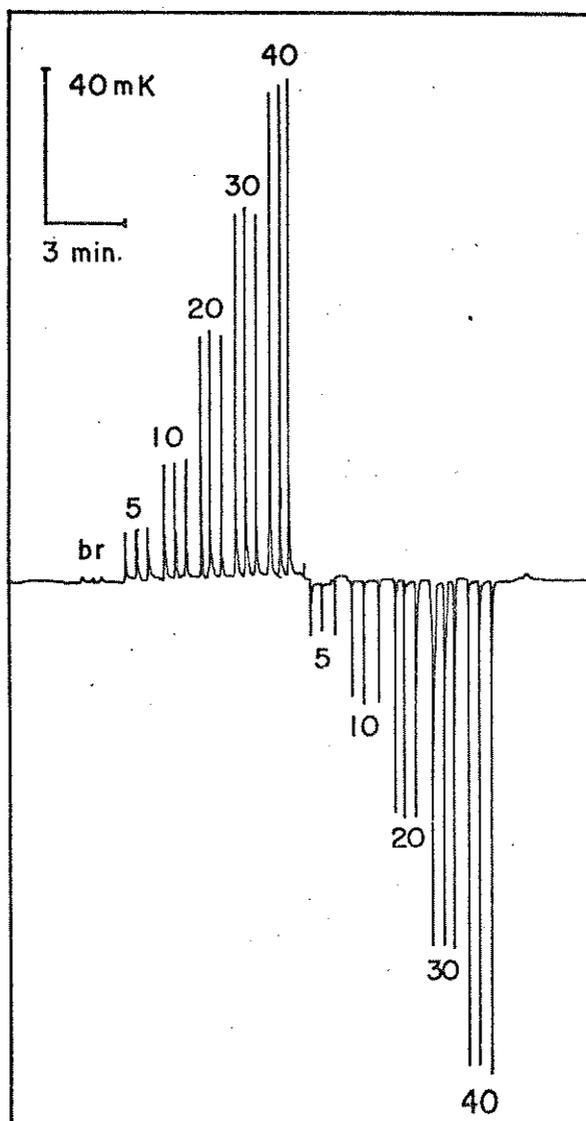


Figura 17 - Corrida de calibração para o levantamento das curvas padrão de cálcio e magnésio respectivamente, através da reação de complexação com  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ . Os números referentes a cada sinal entalpimétrico significam a concentração mM.

#### 4.4.1. Estudo Analítico de Amostras Sintéticas

Após a corrida analítica para levantamento das curvas padrão para cálcio e magnésio respectivamente, conforme está mostrado na figura 17, iniciou-se a análise do comportamento de amostras sintéticas de calcário, com composições variadas, visando-se observar as possíveis alterações nos sinais entalpimétricos resultantes. Para isso, prepararam-se as soluções padrão para o levantamento das curvas padrão para o cálcio e para o magnésio conforme foi descrito no item 4.3.1.1 e as soluções das amostras sintéticas cujas composições estão mostradas na tabela 7. Realizou-se uma corrida analítica usando-se um sistema de fluxo em confluência (fig. 3b) e um coluna de reação empacotada (fig. 4b), sendo obtidos os sinais entalpimétricos mostrados na figura 18.

Com os valores dos sinais entalpimétricos obtidos na corrida analítica mostrada na figura 18, conhecendo-se a concentração de cálcio adicionado e empregando-se a equação (4.5) calcularam-se as concentrações de magnésio nas amostras que estão representadas na tabela que são dados resultantes da análise em triplicata.

Pode ser observado pelos dados da tabela citada que os erros detectados provavelmente não sejam devido ao ferro e alumínio, tendo em vista que no pH de trabalho, ambos precipitam na forma de hidróxido de modo que ficam em solução apenas cálcio e magnésio. Assim as causas de erro talvez sejam as mesmas já relatadas nos itens 4.1.1.1 e 4.1.1.2.

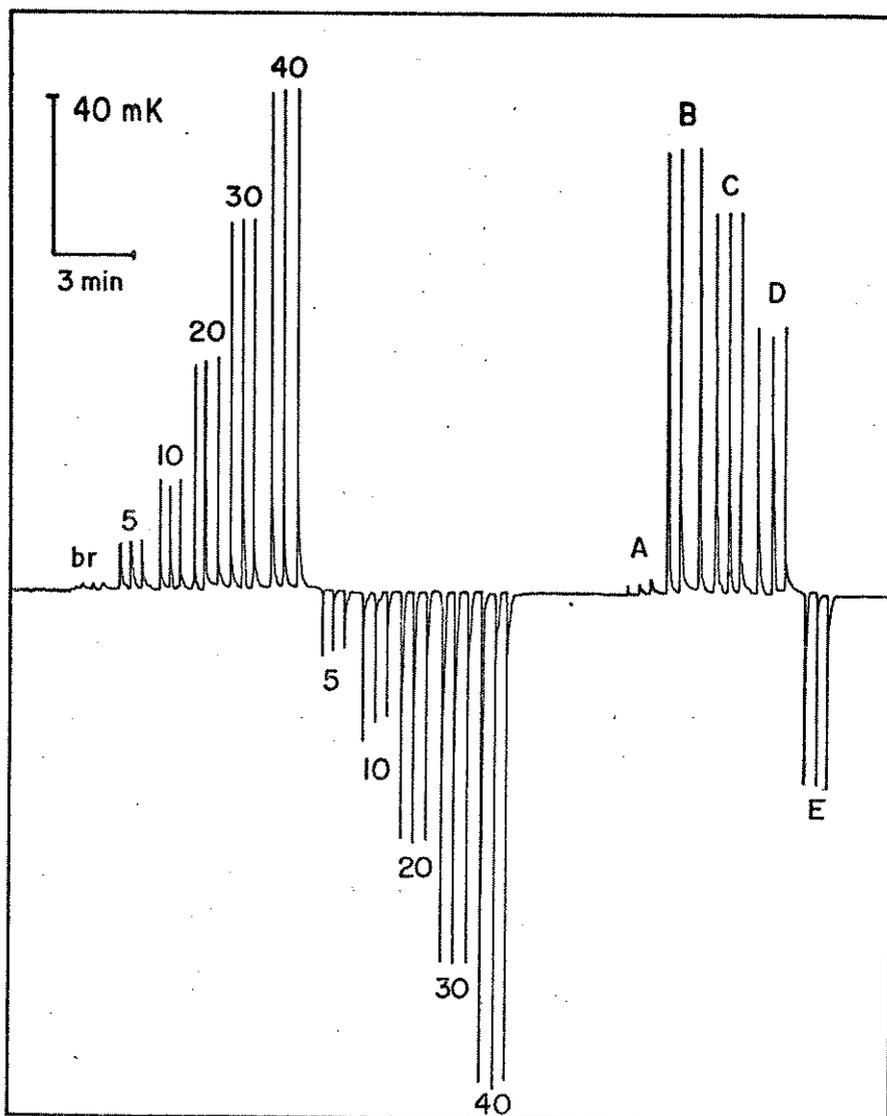


Figura 18 - Corrida analítica para o levantamento das curvas padrão de cálcio e magnésio e de amostras sintéticas de composições variadas representadas na tabela 7 através da reação de complexação com  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ . Os números e letras locados nos sinais entalpimétricos representam a concentração mM e composição da amostras sintéticas (tab.7)

Tabela 7 - Efeito do Cálcio, Ferro e Alumínio na Determinação Entalpimétrica de Magnésio numa Solução Sintética de Cálcio.

Amostra Sintét.	Concentração Colocada (mM)				Mg Encontrado (mM)	Erro Relativo (%)
	Mg	Ca	Fe	Al		
A	20,0	20,0	2,0	1,0	19,4	3,0
B	5,0	40,0	-	-	5,3	6,0
C	10,0	40,0	2,0	1,0	10,3	3,0
D	20,0	40,0	2,0	1,0	19,7	1,5
E	20,0	5,0	2,0	1,0	19,6	2,0

#### 4.5. Determinação de Magnésio nas Amostras de Calcário

Após as experiências realizadas no sentido de serem encontradas as melhores condições para a determinação do magnésio na presença do cálcio em solução, ou seja, sem a sua separação prévia, usando-se o método entalpimétrico, selecionaram-se amostras certificadas e algumas amostras já analisadas através de outras técnicas para a determinação do magnésio. O critério primordial que norteou a escolha das amostras em estudo foi principalmente a porcentagem de cálcio presente porque, este elemento além de ser o que se apresenta como o mais abundante nos materiais estudados, é o que mais interfere na determinação do magnésio. Desse modo, procurou-se selecionar amostras que continham valores baixos de percentuais de magnésio em relação ao cálcio bem como casos extremos e raros nos quais o percentual de magnésio é maior do que o de cálcio.

##### 4.5.1. Procedimento Analítico

Transferiram-se alíquotas adequadas de solução padrão em estoque de cálcio e de magnésio, de tal modo que a concentração de cada uma delas fique na faixa de concentração de 5 a 40 mM. Também transferiu-se 5 ml de cada amostra em estudo para beakers de 50 ml; adicionou-se 10 ml de água destilada; ajustou-se a seguir o pH de cada solução para um valor de 8,5 a 9,0 usando-se solução de NaOH a 10% (item 2.6.10). Nesta etapa, observou-se nas amostras certificadas e em estudo a formação de precipitado, provavelmente de ferro e alumínio. Tamponou-se as soluções com o tampão borato  $10^{-2}$ M, pH 9,18 (item 2.6.19). Transferiram-se quantita

tiivamente as soluções para balões volumétricos calibrados de 25ml; completou-se o volume até a marca com a solução tampão. Agitou-se as mesmas para homogeneização. Como reagente empregou-se a solução de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,20 M 9,18 (item 2.6.20). Como solução carregada foi usado o tampão borato supramencionado. Procedeu-se a corrida analítica para as soluções padrão e amostras usando-se um sistema de fluxo em confluência (fig. 3b) e uma coluna de reação empacotada (fig. 4b). Os resultados obtidos através dos sinais entalpimétricos são mostrados nas tabelas 8 e 9 para as amostras certificadas e em estudo respectivamente.

Tabela 8 - Determinação do Teor (m/m) de MgO em Amostras Certificadas.

Amostras Certificadas	Valor Certificado	Método Entalpimétrico	E.R. (%)
IPT-35	0,7	0,8	14,0
IPT-48	21,2	21,7	2,4
IPT-46	6,2	5,9	- 4,8

Tabela 9 - Determinação do Teor (m/m) de MgO em Amostras de Calcários e Cimento Portland Comum

Amostras	Valor Aceito	Método Entalpimétrico	E.R. (%)
Calcita OP <sup>1,2</sup>	0,5	0,6	20,0
DAX-363 <sup>1,2</sup>	12,4	12,8	3,2
DAX-364 <sup>1,2</sup>	1,8	1,9	5,5
DAX-397 <sup>1,2</sup>	6,2	6,7	8,1
PI <sup>2</sup>	23,5	24,0	2,1
PQ 122.016 <sup>1,2</sup>	25,5	24,8	- 2,7
PQ 122.018 <sup>1,2</sup>	29,4	29,5	0,3
Cimento <sup>1,2</sup>	2,7	2,5	- 7,4

<sup>1</sup>Determinação feita por absorção atômica

<sup>2</sup>Determinação feita por complexação ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )

#### 4.6. Resultados Comparativos Empregando-se Outros Métodos Analíticos

Visando-se uma confiabilidade do método para a determinação de magnésio pelo método entalpimétrico usando-se fluxo contínuo, procurou-se comparar os resultados obtidos através deste método com resultados alcançados utilizando-se outros métodos como por exemplo o método volumétrico usando-se  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  como reagente (26) e absorção atômica (30). A tabela 10 expressa os resultados alcançados por meio destes métodos.

Tabela 10 - Determinação do Teor (m/m) de  $\text{MgO}$  em Amostras de Calcários e Cimento Portland Comum

Amostras	Método Entalpimétrico	Método Volumétrico	Método Ab.Atômica	Média
Calcita OP	0,6	0,5	0,5	0,5
DAX-363	12,8	12,4	12,7	12,6
DAX-364	1,9	1,8	1,9	1,9
DAX-397	6,7	6,6	6,6	6,6
PI	24,0	23,5	23,9	23,7
PQ 122.016	24,8	25,3	24,8	25,0
PQ 122.018	29,5	29,4	29,7	29,5
Cimento	2,5	2,6	2,7	2,6

Pelos resultados alcançados pode-se observar que o método entalpimétrico proposto é de aplicação viável quando o teor de  $\text{MgO}$  presente numa amostra for igual ou maior de que 10%.

#### 4.6.7. Discussão

Observando-se a figura 17, pode-se verificar que o sinal entalpimétrico devido à prova em branco, é de pequena magnitude. Isto provavelmente indica que eventuais calores de neutralização, dissolução, etc, que porventura possam ocorrer, tem magnitude praticamente desprezível.

Os sinais resultantes da corrida analítica para o levantamento das curvas padrão para o cálcio e para o magnésio apresentam magnitudes adequadas e sem qualquer intercomunicação.

As análises das amostras sintéticas representadas na tabela 7 apresentam um erro médio da ordem de 0,4 mM. Para as amostras com a concentração de magnésio da ordem de 20 mM, isto corresponde a um erro relativo de 2%. Através dos demais resultados, pode-se notar que a tendência do erro relativo certamente é aumentar à medida que a concentração de magnésio presente nas amostras diminui.

Levando-se em consideração os dados obtidos e expostos nas tabelas 8 e 9, pode-se verificar que:

No estudo das amostras certificadas, observou-se um aumento da incerteza na concentração à medida que o teor de óxido de magnésio diminui. O mesmo fato foi observado quando realizou-se o estudo das amostras não certificadas. Para as amostras cujos teores de óxido de magnésio eram maiores do que 10%, o erro relativo médio foi da ordem de 2%. Ao passo que as amostras com teores inferiores a 10% apresentaram um erro relativo médio acentuadamente maior do que 2%.

O desvio padrão obtido pela repetição da mesma medida cinco vezes foi igual a 1,16 mK ao nível de concentração 5mM e de

0,82 mK ao nível de concentração 10 mM o que corresponde a uma incerteza de 0,37 e 0,26 mM, respectivamente.

Analisando-se a equação (4.5), pode-se verificar que o valor da concentração de magnésio depende tanto do sinal total como também da concentração previamente obtida para o cálcio (eq. 3.1). Por conseguinte, a determinação da concentração de magnésio será afetada não só pelas incertezas inerentes ao sinal total como também àquelas do próprio valor da concentração de cálcio. O erro na concentração de magnésio  $\sigma_{Mg}$  pode ser estimado com o uso da equação de propagação de erros,

$$\sigma_{C_{Mg}}^2 = \left(\frac{\partial C_{Mg}}{\partial C_{Ca}}\right)^2 \sigma_{Ca}^2 + \left(\frac{\partial C_{Mg}}{\partial S_T}\right)^2 C_{Ca}^2 \sigma_{S_T}^2 \quad (4.6)$$

onde,  $\sigma_{Ca}$  e  $\sigma_{S_T}$  representam as incertezas em  $C_{Ca}$  e  $S_T$ , respectivamente. Diferenciando-se as equações (4.4) e (4.5) e substituindo-se na equação (4.6), tem-se,

$$\sigma_{C_{Mg}}^2 = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^2 \sigma_{Ca}^2 + \left(-\frac{1}{a_2}\right)^2 \sigma_{S_T}^2 \quad (4.7)$$

Como exemplo, pode-se usar os valores numéricos mostrados à página 67 (Cap. 4) e a incerteza média para a concentração do cálcio página 45 (Cap. 3) substituindo-os na equação (4.7) resultando em,

$$\sigma_{C_{Mg}}^2 = \left(\frac{0,165}{0,159}\right)^2 (0,12)^2 + \left(-\frac{1}{0,159}\right)^2 (0,044)^2$$

$$\sigma_{C_{Mg}}^2 = 0,016 + 0,077$$

$$\sigma_{C_{Mg}} = 0,3 \text{ mM}$$

Conforme pode ser observado, a incerteza no erro é afetada principalmente pelo valor do sinal total obtido para as amostras.

## CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos na determinação de cálcio e magnésio em calcários usando-se o Método Entalpimétrico em Fluxo Contínuo, pode-se concluir que a utilização do método proposto é viável como alternativa analítica levando-se em consideração que:

- é um método prático e simples
- apresenta alta velocidade analítica
- apresenta alta sensibilidade
- boa reprodutibilidade
- baixo consumo de reagentes
- econômico

Como a Entalpimetria em Fluxo Contínuo é uma técnica de aplicação relativamente nova, está passando por contínuas modificações visando a obtenção de melhores condições operacionais e com isso, uma utilização cada vez mais extensiva nos mais variados campos de pesquisas.

## CAPÍTULO 5

## BIBLIOGRAFIA

1. Phillips, J.P., Automatic Titrators, Academic Press, New York e London, 1951, pág.4.
2. Dutoit, P. e Grobet, E., J. Chim. Phys., 19, 324 (1921).
3. Bell, J.M. e Cowell, C.F., J. Amer. Soc., 35, 49 (1913).
4. Lind, H.W., Rogers, L.B. e Hume, D.N., Anal. Chem., 25, 404 (1953).
5. Wasilewski, J.C., Pei, P.T.S. e Jordan, J., Anal. Chem., 36, 2131 (1964).
6. Priestley, P.T., Sebborn, W.S. e Selman, R.F.W., Analyst (London), 90, 589 (1965).
7. Christensen, J.J. e Izatt, R.M., Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry (H.A.O. Hill e P. Day, Eds), Wiley-Interscience, New York, 1968, pág. 538-598.
8. Tyrrell, H.J.V. e Beezer, A.E., Thermometric Titrimetry, Chapman e Hall, Ltd, London, 1968.
9. Hume, D.N., Chem. Eng. News, oct. 30, 1961, pág. 39.
10. Ewing, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, 2ª Ed., Mc-Graw-Hill, New York, 1960, pág. 347-349.
11. Jordan, J., Chem. Educ., 40, A5 (1963).
12. Willard, H.H., Merrit, L.L. e Dean, J.A. Análise Instrumental, Fundação Calouste Gulbenkain, Lisboa, 1965, pág. 226-271, 320-405, 526-534 e 753-787.

13. Jordan, J., Treatise on Analytical Chemistry (I.M. Kolthoff e P.J. Elving Eds.), Part I, vol. 4, Wiley (Interscience), New York, 1964, pág. 271-296.
14. Wendlandt, W.W., Thermal Methods of Analysis, Wiley (Interscience), New York, 1965, pág. 413-415.
15. Jordan, J. e Ewing, G.J., Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, Ed., Mac-Graw-Hill, New York, 1963, sec. 8, pág. 3-7.
16. Zenchelsky, S.T., Anal. Chem., 32, 2892 (1960).
17. Bark, L.S. e Bark, S.M., Thermometric Titrimetry, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 33, Pergamon, New York, 1969.
18. Carr, P.W. Critical Review of Analytical Chemistry ( L. Meites, Ed.), vol. 2, Issue 4, 1972, pág. 491-557.
19. Furman, N.H., Standard Methods of Chemical Analysis, van Nostrand Reinold Co., 6<sup>a</sup> Ed., vol. 1, New York, 1962, pág. 258 - 278 e 585-637.
20. Kolthoff, I.M. e Elving, P.J., Treatise on Analytical Chemistry, John Wiley & sons, New York, 1966, part II, vol. 4, pág. 127-148.
21. Laitnen, H.A. e Harris, W.E., Chemical Analysis, Mc-Graw-Hill Kogakusha Ltd, 2<sup>a</sup> Ed., Tokyo, 1975, pág. 178-216.
22. Pierce, W.C., Harnisch, E.L. e Sawyer, D.T., Quantitative Analysis, John Wiley & Sons Inc., 4<sup>a</sup> Ed., New York, 1958, pag. 386 -388 e 393-395.
23. Santini, P. e Moro, S.L., Métodos de Análises Químicas Adotados no IPT, publicação nº 771, São Paulo, 1967, pág. 98.

24. Fisher, R.B. e Peters, D.G., Quantitative Chemical Analysis , W.B., Saunders Company, 3<sup>a</sup> Ed., Philadelphia, 1968, pág. 418-422, 427-429 e 432-435.
25. Shapiro, L. e Brannock, W.W., Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks, U.S. Geological Survey Bulletin 1144-A, 1962, pág. 40-44.
26. Schwarzenback, G. e Flaschka, H., Complexometry Titrations , Methuen & Co. Ltd, 2<sup>a</sup> Ed., London, 1969, pág. 159-179.
27. West, T.S., Complexometry with EDTA and related reagents, BDH Chemicals Ltd Poole, 3<sup>a</sup> Ed., London, 1969, pág. 155-166.
28. Maxwell, J.A., Rock and Mineral Analysis, John Wiley & sons , New York, 1968, vol. 27, pág. 149-174.
29. Ohlweiler, O.A., Fundamentos de análise Instrumental, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1961, pág. 141-205, 208-223 e 384-424.
30. Christian, G.D., Analytical Chemistry, Xerox College Publishing, Waltham, 1971, pág. 296-308 e 358-372.
31. Robinson, J.W., Principios de Analisis Instrumental, Editorial Acribia, Zaragoza, 1974, pág. 133-143, 169-185, 188-227 e 341-354.
32. Hume, D.N. e Jordan, J., Anal. Chem., 30, 2064 (1958).
33. Jordan, J. e Dumbaugh, W.H., anal. Chem., 31, 210 (1959).
34. Vaughan, G.A. e Switenbank, J.J., Analyst, 92, 364 (1967).
35. Miller, F.J. e Thomason, P.F., Anal. Chem. Acta, 21, 112 (1959).
36. Jordan, J. e Billigham, E.J.Jr., Anal. Chem., 33, 120 (1961)
37. Jordan, J. e Alleman, T.G., Anal. chem., 29, 9 (1957).

38. Mayr, C. e Fisch, J., *Z. Anal. Chem.*, 76, 418 (1929).
39. Chatterji, K.K., *J. Indian Chem. Soc.*, 32, 366 (1955).
40. Vaughan, G.A., *Thermometric and Entalpimetric Titrimetry*, van Nostrand Reinold Company, London, 1973.
41. Barthel, J., *Thermometric Titration, a series of monoghaphs on analytical chemistry and its applications*, vol. 45, John Wiley & sons, New York, 1975.
42. Abreu, S.F., *Recursos Minerais do Brasil*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1973, vol. 1, pág. 136-149.
43. Mason, H.B., *Princípios de Geoquímica*, Editora Polígono, São Paulo, 1971, pág. 192.
44. Pasquini, C., *Instrumentação e Metodologia para Análise em Fluxo Contínuo, Desenvolvimento de um Entalpímetro de Fluxo , de um Sistema Monosegmentado e Construção de um Circuito Retentor de Picos*, UNICAMP/CAMPINAS, 1984, 123 pág.. (Tese de Doutorado).
45. Rocha, J.C., *Determinação Sequencial de Cr(III) e de Cr(IV), por Injeção em Fluxo Contínuo*, UNICAMP/CAMPINAS, 1984, 91 pág. (Tese de Mestrado).
46. Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., Krug, F.J. e Bergamin, H.F., *Anal. Chim. Acta* 119, 305 (1980).
47. Krug, F.J., *A Determinação de Sulfatos em Águas Naturais e Digestos de Vegetais por Turbidimetria Empregando Sistema de Injeção em Fluxo*, ESALQ/USP, Piracicaba, SP, setembro 1984, pág. 10-15.
48. Bergamin, H, Reis, B.F. e Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, 97, 427 (1978).

49. Danest, Z. e Trischlen, F., F.Z. Anal. Chem., 256, 129 (1971)
50. Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S., Quí  
mica Analítica Quantitativa Elementar, Ed. Edgar Blücher Ltda,  
SP e Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1979.