UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE DIOXÍDIO DE
CARBONO POR TITULAÇÃO
POTENCIOMÉTRICA (GRAN) APÓS
ABSORÇÃO EM HÍDROXIDO DE SÓDIO

LUIZA MARIA NUNES CARDOSO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JAIM LICHTIG
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1989

A meus pais,

Sr. António e D^{na} Helena,
pelo sacrificio e esforço
demonstrado durante todo
percurso da minha vida.

Ao meu irmão,

Ismael, pelo carinho.

Ao Ruberval,

Pelo amor e comprehensão.

Agradecimentos

Ao Professor Jaim, pela orientação, confiança e otimismo que contribuíram na minha formação e realização deste trabalho.

A Gricia e a Silvia pela grande amizade.

A todos amigos e colegas que me apoiaram direta ou indiretamente.

A Silvete pelo esforço incessante, dedicação e paciência na digitação deste trabalho.

Ao Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental do Departamento de Patologia em nome do Prof. Dr. György M. Böhm.

Ao CNPq pela bolsa concedida sem a qual este trabalho não poderia ser efetuado.

INDICE

	página
I	OBJETIVO..... 1
II	INTRODUÇÃO..... 2
II.1	Método Gráfico de Grande Avaliação do Ponto Final da Titulação..... 2
II.2	Ar Atmosférico e o CO ₂ 5
II.3	Determinação de Dióxido de Carbono..... 9
II.3.1	Análise de Dióxido de Carbono no Ar Atmosférico..... 11
II.3.2	Análise de Dióxido de Carbono em Ambiente de Trabalho 12
II.4	Métodos de Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida e Sistemas de Diluição.. 14
II.4.1	Sistema de Diluição de Gases..... 14
II.4.2	Métodos de Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida..... 17
II.4.2.1	Sistemas Estáticos..... 17
II.4.2.1.1	Recipientes Flexíveis..... 17
II.4.2.1.2	Recipientes Rígidos..... 19
II.4.2.1.3	Cilindro Calibrado com Pistão..... 21
II.4.2.2	Sistemas Dinâmicos..... 22
II.4.2.2.1	Geração de Vapores e Gases de Concentração Conhecida..... 22
II.4.2.2.1.1	Injeção com Bomba Infusora..... 23

11.4.2.2.1.2	Pressão de Vapor.....	24
11.4.2.2.1.3	Tubos de Permeação.....	25
11.4.2.2.1.4	Celas de Difusão.....	26
11.4.2.2.1.5	Eletrólise.....	26
11.4.2.2.1.6	Reação Química.....	27
11.5	Métodos de Coleta de Amostra.....	29
11.5.1	Amostra Total.....	30
11.5.1.1	Amostra Instantânea.....	30
11.5.1.2	Amostra Intregada pelo Tempo.....	30
11.5.2	Amostra Seletiva.....	31
11.5.2.1	Amostra Instantânea.....	32
11.5.2.2	Amostra Integrada pelo Tempo.....	32
11.5.2.2.1	"Scrubling" de Solventes.....	32
11.5.2.2.2	"Trapping" de um Reagente Químico Específico	33
11.5.2.2.3	Coleta de Amostra por Condensação.....	33
11.5.2.2.4	Coleta de Amostra em Adsorventes Sólidos....	33
III	PARTE EXPERIMENTAL.....	36
III.1	Titulação Potenciométrica de Neutralização de uma Base com Ácido Clorídrico, Imporificada com o Carbonato.....	36
III.1.1	Introdução.....	36
III.1.2	Material e Vidraria.....	38
III.1.3	Soluções.....	39
III.1.4	Metodologia de Preparação da Amostra e Análise.....	39

III.1.5	Cálculos.....	42
III.1.5.1	Cálculo do Volume da Solução Titulante no Ponto de Equivalência que Corresponde a Concentração de Carbonato Adicionado a Mistura (Amostra).	42
III.1.5.2	Cálculo da Função de Gran II e do Volume da Solução Titulante no Ponto de Equivalência..	46
III.1.6	Dados Experimentais e Discussão dos Resultados.....	50
III.1.7	Conclusões.....	71
III.2	Amostras de Dióxido de Carbono absorvida por uma Solução Absorvedora de Hidróxido de Sódio.....	73
III.2.1	Introdução.....	73
III.2.2	Coleta da Amostra em Frascos Absorvedores...	74
III.2.2.1	Introdução.....	74
III.2.2.2	Material e Vidraria.....	76
III.2.2.3	Soluções e Gases.....	76
III.2.2.4	Preparação do Gás Padrão.....	77
III.2.2.5	Preparação da Solução Amostradora.....	78
III.2.2.6	Coleta de Amostra e Análise de Dióxido de Carbono.....	78
III.2.2.7	Cálculos.....	80
III.2.2.8	Dados Experimentais.....	86
III.3.1	Coleta de Amostra com Seringa Hipodérmica e Absorção em Frascos Fechados.....	90
III.3.1.1	Introdução.....	90
III.3.1.2	Material e Vidraria.....	91

III.3.1.3	Soluções e Gases.....	92
III.3.1.4	Preparação do Gás Padrão.....	92
III.3.1.5	Preparação da Solução Absorvedora.....	93
III.3.1.6	Coleta da Amostra e Análise do Dióxido de Carbono.....	94
III.3.1.7	Cálculos.....	95
III.3.1.8	Dados Experimentais e Discussão dos Resultados.....	99
IV	CONCLUSÕES FINAIS.....	102
V	RESUMO.....	105
VI	ABSTRACT.....	106
VII	ANEXOS.....	107
VIII	BIBLIOGRAFIA.....	119

I - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método rápido de análise de dióxido de carbono, através de uma técnica simples e de baixo custo, com boa precisão que possa ser utilizada em qualquer laboratório. A técnica utilizada é a titulação potenciométrica de neutralização, com o uso do método gráfico de Gran II (1). O método gráfico de Gran II (1), como veremos mais adiante é extremamente simples que pode ser utilizado por causa da sua vantagem principal, que é a não necessidade de se obter medidas próximas ao ponto final da titulação.

II - INTRODUÇÃO

II.1 - Método Gráfico de Gran de Avaliação do Ponto Final da Titulação Potenciométrica

Em 1950, Gran (2), publicou o seu primeiro método para avaliação do ponto final em titulações potenciométricas ou simplesmente colocou V/pV vs V ou E vs V (Gran I). Com isto, obteve retas, ao invés de curvas, como nos métodos gráficos das derivadas primeira e segunda. Neste método, os pontos a serem considerados são os próximos ao ponto final.

Gran (1) publicou seu segundo método (Gran II). Por este método, não há necessidade de se obter pontos próximo ao ponto de equivalência, já que o método utiliza diretamente a equação de Nernst que é válida em toda a extensão da titulação.

Alguns autores começaram a verificar que a proposição de Gran baseada na equação de Nernst, nem sempre apresentava os resultados desejados e em vez de procurarem a explicação, resolveram desenvolver expressões que corrigissem este método gráfico (3, 4, 5 e 6).

Além disso, a partir de 1980, o próprio Gran (7) resolveu fazer correções matemáticas em seu método gráfico

em Gran I e a utilizar microprocessadores para o cálculo do ponto final da titulação.

Muitos trabalhos têm aparecido nos últimos anos, aplicando o método gráfico de Gran II. Godinho e Aleixo (8) idealizaram uma das correções na titulação de ácidos presentes na albumina do ovo.

Pressinotti (9), fez um estudo crítico sobre o desenvolvimento histórico do método gráfico de Gran e estudou os desvios do ponto final de equivalência relacionando-os com a força iônica do meio.

Verifica-se que o método gráfico de Gran II original (e mesmo o Gran I), respeitadas, certas condições de força iônica, pode ser aplicado com segurança na resolução de inúmeros problemas em química analítica, não necessitando de correções suplementares.

Pressinotti (9), também estudou a titulação de hidróxido de sódio com ácido clorídrico em vários ajustes de força iônica com NaCl (2,0; 1,5; 1,0M).

Nas Titulações de hidróxido de sódio 0,1M com ácido clorídrico 0,1M, em NaCl 2,0 e 1,5M, as retas correspondentes ao lado básico, forneceram um ponto final antes do ponto de equivalência teórico previsto, enquanto que as retas ácidas apresentavam o ponto final coincidente com o ponto de equivalência.

A titulação de NaOH 0,1M com ácido clorídrico e ausência de NaCl apresenta as duas retas coincidentes no

mesmo ponto sobre o eixo da abcissa, mostrando concordância com o ponto de equivalência teóricamente previsto.

Figura 1 - Coeficiente de Atividade vs Mola -
lidade em Vários Eletrólitos Iso -
lados (9).

A explicação para este fenômeno se encontram nos gráficos de Huckel, isto é na relação do coeficiente de atividade vs a raiz quadrada da força iônica.

Ainda, segundo Pressinotti (9), nas titulações de ácidos fortes com bases fortes, e vice-versa, a avaliação do ponto final pela reta ácida só pode ser efetuada para soluções em força iônica menor que 0,03; para a avaliação pela reta básica, em força iônica menor ou igual 1,0. Podemos ver a figura 1 a variação de $f_{\pm}^{\pm}$ e $\gamma_{\pm}$ vs $\sqrt{\mu}$.

Por este motivo em nosso trabalho adotou-se o ajuste de força iônica com 1,0M em NaCl na solução final de NaOH, antes da titulação com ácido clorídrico.

II.2 - Ar atmosférico e o CO₂.

A composição gasosa do ar troposférico não poluído é dado pela tabela 1. Ar não poluído é aquele cuja composição deveria ser, se o homem e seu trabalho não existissem sobre a terra (10). Nós nunca conheceremos essa composição, pois temos feito poluição por milhares e milhares de anos. Porém em locais remotos, no mar, nos polos, e ainda nos desertos e montanhas, o ar pode ser descrito como um ar diluído de poluição, ou seja se aproxima muito de um ar não poluído.

O dióxido de Carbono é um dos gases mais importantes que constituem a nossa atmosfera. Em seu ciclo

Composição do ar

ppm(vol)

.....

N ₂	756.500
O ₂	202.900
H ₂ O	31.200
Ar	9.000
CO ₂	305
Ne	17,4
He	5,0
CH ₄	0,97 - 1,116
Kr	0,97
NO	0,49
H ₂	0,49
Xe	0,08
Vapores Orgânicos	c.a 0,02

:.....

Tabela 1 - Composição do Ar não poluído (Baseado no ar úmido) (10).

natural, o CO_2 entrou na atmosfera da terra pelo decaimento vegetativo e a oxidação do metano atmosférico, e é removido pela fotossíntese e pela sua dissolução na H_2O . Essas fontes e sorvedouros naturais de CO_2 balancearam, este, em milhares de anos para resultar na concentração de CO_2 atmosférico em aproximadamente de 200 - 250 ppm em volume. A figura 2 mostra o ciclo de CO_2 .

Figura 2 - Ciclo do CO_2 (10).

A interação do Homem com o ciclo global é muito evidente com o movimento do elemento carbono. A queima da biomassa, do carvão, do óleo, e gás natural para gerar calor e eletricidade tem levado o carbono, para a atmosfera e aos oceanos na forma de CO_2 e carbonatos.

Por causa da baixa velocidade de reação e remoção do CO_2 , a sua concentração tem aumentado nestes últimos 200 anos, chegando aproximadamente a 335ppm em volume, com concentrações projetadas para os próximos 50 anos na faixa de 400 - 500 ppm.

Segundo alguns autores o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera acarretaria em um aumento da temperatura média da terra pelo fenômeno do "efeito estufa" (11, 12, 13, 14 e 15).

O fenômeno do "efeito estufa", que é provocado pelo aumento do teor médio de dióxido de carbono, na atmosfera, causa maior absorção de energia radiante no infra-vermelho. Da energia solar que atinge a Terra, uma parte é refletida por esta, voltando ao espaço; outra é absorvida pela atmosfera (gases, poeira, água) e o restante é absorvido na superfície da Terra, aquecendo-a. Por sua vez a Terra irradia (reflete), para o espaço, através do infra-vermelho a energia recebida. O CO_2 e H_2O da atmosfera absorvem parte desta energia irradiada da superfície e a reemitem de volta. Este fato é chamado de efeito estufa, explicando o porquê do aumento da temperatura da superfície da Terra pelo aumento da concentração de CO_2 atmosférico.

Mas, esta explicação é muito simplista, já que existem outros fenômenos de ordem antropogênica, uns que a reforçariam e há outros que se oporiam neste aumento de temperatura (particulado, diminuição da camada de O_3). Então, atualmente, muitos estudos de balanço de massa estão

sendo feitos, e muitas teorias estão sendo levantadas e estão ainda em discussão sobre aumento de temperatura da terra. Dados experimentais do aumento de concentração de CO_2 e do aumento de temperatura na Terra, estão constantemente colocadas em discussão e checados.

11.3 - Determinação de Dióxido de Carbono

A análise de dióxido de Carbono está relacionada com uma variedade enorme de objetivos e, dependendo destes, temos uma faixa muito grande de concentrações a serem determinadas e, conseqüentemente, de métodos de determinações.

Segundo os métodos oficiais de análise da A O A C (Association of Official Analytical Chemists)(15) e Meites (16) encontramos os métodos de determinação de dióxido de carbono resumidos na tabela 1.

Os métodos citados na tabela 2, são utilizados para determinação de dióxido de carbono em macro escala, ou variações de volume e massa na faixa de percentagem, e titulações volumétricas com titulantes com concentrações da ordem de 10^{-1}M .

Além disso, existem muitos outros trabalhos na literatura para a determinação de dióxido de carbono com uma infinidade de objetivos; temos então, por titulação de neutralização usando-se indicador visual (21);

Produto	Método Analítico	Faixa de Concentração	Referência
.....			
materiais alcalinos Ca.O	alcalímetro de Knorr absorção em ascarite (gravimetria)	%	16
.....			
formulação de pesticida "Bordeaux"	absorção em "soda-lime" (gravimetria)	%	16
.....			
fermento em pó	gasometria	%	16,20
.....			
vinho	manométrica titulação volumétrica	%	16,17,18,19
.....			
misturas de gases conhecidos	Orsat (volume)	%	15
.....			
análise clínica	manométrica	%	15
.....			
análise de minérios que contenham carbonato	absorção em ascarite (gravimetria) titulação volumétrica	%	15
.....			
petróleo liquefeito	titulação volumétrica	%	15
.....			
análise de H ₂ O e esgoto	absorção em Ba(OH) ₂	%	15
.....			

Tabela 2-Determinação de dióxido de carbono, segundo A O A C (15) e Meites (16).

potenciometria (22, 23, 24 e 25); coulometria (26); absorção no infra-vermelho (27); espectrometria de massa (28); cromatografia gasosa (29); turbidimetria (30); condutometria e outros (31, 32 e 33).

A importância maior na determinação de dióxido de carbono está nas análises ambientais.

Mesmo em análise ambiental temos uma faixa muito grande de concentrações. Podemos ter, então, dois tipos de análise ambiental: Análise de ar atmosférico e análise do ar de ambiente de trabalho.

II.3.1 -Análise de Dióxido de Carbono no Ar Atmosférico

O dióxido de carbono não é identificado como um poluente (34), a necessidade de sua monitoração ocorre primeiramente como uma medida suporte para determinar a relação de emissão ou como um acompanhamento do processo. Sistemas comerciais para avaliação de CO_2 são o infra-vermelho não dispersivo (35).

Existem poucas publicações sobre medidas de dióxido de carbono em áreas urbanas (34).

O analisador infravermelho não dispersivo foi utilizado para obter medidas de dióxido de carbono em áreas urbanas como em Nova Orleans, (Luisiania), St Louis, (Missouri) e áreas urbanizadas e não urbanas de Cincinnati,

(Ohio) (34). As contribuições de fontes naturais de dióxido de Carbono são significantes em áreas urbanas.

II.3.2 - Análise de Dióxido de Carbono em Ambiente de Trabalho

A análise de dióxido de carbono em ambiente de trabalho é muito importante, por ser este um gás asfixiante. O dióxido de carbono é sub-produto da combustão completa de substâncias orgânicas. Ele é usado principalmente na manufatura de outros produtos químicos, tais como metanol e uréia. O dióxido de carbono é encontrado na fabricação e preservação de bens perecíveis, na fabricação de bebidas, na indústria de petróleo, no arco de solda e em aerossóis.

Efeitos agudos por inalação de altas concentrações de dióxido de carbono podem causar um aumento na frequência respiratória, dispnéia, dor de cabeça, e pode chegar à perda de consciência e, eventualmente, à morte por asfixia (36). Exposições crônicas a baixas concentrações podem causar "stress" e mudanças emocionais, tais como aumento de irritabilidade, dor de cabeça, problemas de visão, etc. Exercícios físicos podem também contribuir para piorar os sintomas, pois aumentam a frequência respiratória, a qual por sua vez aumenta a quantidade de dióxido de carbono inalado.

Por este motivo existem limites de exposição, TLV (Threshold Limit Value), para dióxido de carbono, recomendados pela "American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)" que são:

TLV - TWA (Threshold Limit Value - Time Weighted Average) : 5.000 ppm (9.000 mg/m³): limite de tolerância da concentração máxima permitida, dada pela média ponderada em um intervalo de tempo de 8 horas.

TLV - STEL (Threshold Limit Value - Short Term Exposure Limit) : 15.000ppm (27.000 mg/m³): limite de tolerância da concentração dada pela média ponderada por um intervalo de tempo de 15 minutos, o qual não deverá ser excedido nenhuma vez durante o período de trabalho, quando a concentração estiver no TLV - TWA e não deverá se repetir mais do que quatro vezes por dia, em um intervalo de 60 minutos.

Pela legislação brasileira o LI (Limite de Tolerância), para 48 horas/semana é de 3.900 ppm ou 7.020 mg/m³, este valor é calculado a partir do 5.000 ppm que vem a ser o limite para 40 horas semanais (37).

O método recomendado para análise de dióxido de carbono em ambientes de trabalho pela NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) (38), vem a ser a coleta de amostras em sacos e sua posterior análise em laboratório por cromatografia a gás e detector de condutividade térmica. A faixa de trabalho é de 2.270 a 10.000 ppm e com um coeficiente de variação de 0,014.

Outro método também utilizado para uma primeira avaliação, e que possui uma menor precisão e exatidão, são os tubos de amostragem colorimétricos (39), que podem ser adaptados a uma bomba manual, ou bomba de amostragem individual.

Para uma faixa de 0.01 a 0,3 % , o fabricante recomenda para a bomba manual, 10 bombadas com erro relativo de 10 a 15%; para concentrações de 0,1 a 1,2% com 5 bombadas o erro relativo é de 0,5 a 6%.

O princípio de medida é o comprimento que ocorre a mudança de cor de branco para violeta de um tubo calibrado para concentrações. A reação envolvida é:

II.4 -METODOS DE GERAÇÃO DE GASES E VAPORES DE CONCENTRAÇÃO CONHECIDA E SISTEMAS DE DILUIÇÃO.

II.4.1 - Sistema de Diluição de Gases

Um esquema simples que pode ser montado em laboratório é mostrado na figura 3. O ar e o gás contaminante são introduzidos em uma câmara de mistura através de um orifício crítico já previamente calibrado.

Figura 3 - Diluição de Gases, Utilizando Orifícios Críticos (40).

Saltzman (40) descreveu vários sistemas de diluição entre eles o da figura 4.

Figura 4 - Sistema de Diluição de Saltzman (40)

Cotabish (40), montou um sistema como mostrado na figura 5 para compensar a pressão que mais tarde foi patenteado por Mase.

Figura 5 - Sistema de Diluição de Cotabish (40)

Outros sistemas como bombas misturadoras e diluidoras podem ser encontradas no comércio, e cobrem uma grande faixa de diluição (40).

Os sistemas para produzir concentrações conhecidas de gases e vapores são normalmente divididos em sistemas estáticos e sistemas dinâmicos ou de fluxo contínuo.

II.4.2 - Métodos de Geração de Gases e Vapores de Concentração conhecida

II.4.2.1 - Sistemas Estáticos

Os sistemas estáticos de produção de atmosferas padrões, consistem na introdução de uma pequena quantidade conhecida de contaminante em um recipiente de volume conhecido. O gás ou o vapor, se difundem homogeneamente no interior do recipiente e se conhecermos as condições de operação (pressão e temperatura) e as características do composto (peso molecular e densidade), temos uma concentração conhecida do contaminante.

O recipiente poderá ser rígido, flexível ou cilindro calibrado de pistão.

II.4.2.1.1 - Recipientes Flexíveis

Os contaminantes líquidos são introduzidos no sistema de calibração por uma microseringa ou micropipeta. Os gases são manuseados com uma seringa de gás (gas tight) como podemos ver na figura 6.

Figura 6 - Sistema Estático para Geração de Gases ou Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Flexível (41)

As misturas podem ser preparadas em sacos plásticos, geralmente em "Teflon[®]", "Nylar[®]" e "Mylar[®]" aluminizado.

O saco plástico é, então, cheio e esvaziado várias vezes para remover contaminantes residuais. O saco plástico é, então, conectado a um medidor de fluxo ou de volume como "wet" ou "dry gas meter". Enquanto o balão está enchendo, o contaminante é introduzido, por um dos métodos mostrados na figura 6.

A mistura de calibração deve ser usada imediatamente, pois a concentração inicial frequentemente decai com o tempo, (permeação); o decaimento será menor se o saco plástico for primeiro pré-condicionado, como acima descrito.

II.4.2.1.2 - Recipientes Rígidos

Geralmente são utilizados garrações ou frascos de vidro, podendo ser também recipientes de plásticos ou metal desde que as interações com os gases contaminantes sejam negligenciáveis. O volume do frasco é obtido volumetricamente por enchimento com água. O tamanho usual do recipiente é da ordem de 20 a 40 litros, o qual é suficiente para que não haja excesso de diluição pela retirada de uma pequena amostra de gás ou vapor (41).

O frasco é mostrado na figura 7; inicialmente é purgado com ar puro, para remover qualquer resíduo de contaminante; a seguir, este é injetado; diretamente no frasco através de um septo de borracha.

Figura - Recipiente Rígido

Figura 7 - Sistema Estático para Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Rígido com Agitador Mecânico (41).

Os gases e vapores são misturados por um agitador mecânico ou barra magnética (41).

Algumas modificações foram feitas para remover amostras sem que haja um grande efeito de diluição ou variação de pressão dentro do frasco.

Na figura 8, tem-se frascos em série para reduzir o efeito da diluição quando a amostra é retirada.

Figura 8 - Sistema Estático para Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida - Recipientes Rígidos em Série (41)

Para se retirar uma mostra de um recipiente rígido sem causar efeito de diluição ou queda de pressão interna, pode-se usar também um artifício, coloca-se um balão dentro do recipiente na entrada do gás diluente como mostra a figura 9.

Figura 9 - Sistema Estático para Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida - Recipiente Rígido com Balão (41)

II.4.2.1.3 - Cilindro Calibrado com Pistão

A figura 10, ilustra um frasco com pistão; o contaminante é introduzido através da abertura, e o pistão é acionado até o volume desejado, e espera-se cerca de 15 minutos para a mistura se completar.

Figura 10 - Cilindro de Pistão para Geração de Gases e Vapores de Concentração Conhecida (41)

II.4.2.2 - Sistemas Dinâmicos

Nos sistemas dinâmicos, o fluxo de ar e o fluxo dos contaminantes são cuidadosamente controlados para produzir uma razão de diluição conhecida. Sistemas dinâmicos oferecem uma contínua produção da mistura. Os gases e líquidos podem ser usados nestes tipos de sistema com os líquidos porém, é necessário a conversão para o estado de vapor.

II.4.2.2.1 - Geração de Vapores e Gases de Concentração Conhecida

Quando o contaminante é um líquido à temperatura ambiente, há necessidade de se incluir um sistema de vaporização, e a quantidade de líquido a ser vaporizada precisa ser constante e conhecida.

Entre os sistemas mais utilizados temos:

- injeção com bomba infusora
- pressão de vapor
- tubo de permeação
- celas de difusão
- eletrólise
- reação química

II.4.2.2.1.1 - Injeção com Bomba Infusora (42)

Os gases e os líquidos, podem ser introduzidos em uma corrente contínua de gás por dosificador mecânico, injetores e bombas de injeção.

O sistema mais utilizado em laboratório para geração de atmosferas dinâmicas são as bombas de injeção contínuas. Podem ser utilizadas para gases ou líquidos.

Na figura 11, temos um sistema de geração com bomba infusora.

Figura 11 - Sistema Dinâmico de Geração de Vapores de Concentração conhecida Bomba Infusora (42)

II.4.2.2.1.2 - Pressão de Vapor (41, 42)

A pressão de vapor também é um dos métodos mais utilizados em atmosferas dinâmicas, sendo o líquido contaminante vaporizado pelo ar ou gás diluente. A corrente de gás pode ser saturada de contaminante e posteriormente diluída para se obter a concentração desejada, veja figura 12.

Figura 12 - Sistema dinâmico de Geração de Vapor de Concentração conhecida-Pressão de Vapor (41).

A quantidade de líquido evaporado dependerá de vários fatores: a temperatura do líquido, seu ponto de ebulição, a altura da coluna do líquido por onde se borbulha o gás diluente, a viscosidade, etc.

II.4.2.2.1.3 - Tubos de Permeação (42, 43)

O tubo de permeação é um dos mais recentes métodos de produção de atmosfera controlada para baixas concentrações. Consiste em um pequeno cilindro construído geralmente de "Teflon" de diferentes espessuras e comprimentos, fechados em ambas as extremidades por esferas de vidro ou tampas do mesmo material; dentro desses tubos está encerrado um gás liquefeito ou líquido que pode ser introduzido por esfriamento, por pressão ou os dois métodos combinados e podem ser construídos em laboratório ou comprados no comércio. Na figura 13, temos um sistema de geração de atmosfera usando tubo de permeação.

Figura 13 - Sistema dinâmico de Geração de vapor de concentração conhecida-
Tubo de Permeação (41)

II.4.2.2.1.4 - Celas de Difusão (42, 44, 45 e 46)

Os gases e vapores têm a propriedade de se difundir através de tubos a uma velocidade uniforme, se a temperatura, os gradientes de concentração e a geometria do tubo permanecem constantes. O fenômeno de difusão é aplicado para a geração de atmosferas de baixas concentrações de gases e vapores. Na figura 14, temos uma cela de difusão.

Figura 14 - Sistema Dinâmico de Geração de Vapor de Concentração Conhecida - Cella de Difusão (41)

II.4.2.2.1.5 - Eletrólise (42)

Muitos gases como a arsenamina, ozônio, cloro, dióxido de nitrogênio, etano, etc, podem ser produzidos em laboratório por procedimentos eletrolíticos. A eletrólise de uma solução, ocorre quando se aplica uma diferença de

potencial entre eletrodos mergulhados nesta solução. Esta diferença de potencial é diretamente proporcional à quantidade de gás liberado em cada eletrodo, que pode ser misturado com um gás de diluição, produzindo uma concentração conhecida da mistura. Na figura 15 encontra-se um esquema para a geração de gás por eletrólise.

Figura 15 - Sistema Dinâmico de Geração de Vapor de Concentração Conhecida-Eletrólise (42)

II.4.2.2.1.6 - Reação Química (42)

Em um sistema de geração de gás por reação química é necessário que esta seja quantitativa e que os produtos da reação possam ter uma estabilidade razoável durante e depois da mistura. Este sistema normalmente é utilizado quando o contaminante a ser estudado é instável, muito reativo, de difícil acesso comercial ou muito caro.

Método	faixa de concent.	Volume da mistura teste	Pressão de operação	Complexidade do sistema e custo de instalação	Aplicações
estática	10ppm -5%	10% do volume da	< 1	Baixo	gases e vapores
dinâmica					líquidos
difusão	0,1-500ppm	muito grande	~ 1	Médio	muito voláteis
injeção	1ppm-0,1%	grande	> 1	Médio a alto	líquidos voláteis e gases
permeação	50ppm-200ppm	muito grande	~ 1	Médio	gases liquefeitos
pressão de vapor	5ppm-10%	grande	> 1	Baixo médio	líquidos em geral

Tabela 3 - Resumo das características principais de sistemas de atmosferas controladas (47)

A tabela 3 que resume as características principais dos sistemas de atmosferas controladas.

II.5 - MÉTODOS DE COLETA DE AMOSTRA

Quando, por algum motivo, não é possível se fazer a medida de concentração atmosférica de um contaminante diretamente no local contaminado, uma amostra da atmosfera pode ser colhida e analisada em laboratório. A escolha do método para uma aplicação particular depende da natureza do problema e das facilidades técnicas encontradas. Dois tipos de procedimento de coleta de amostras são usados. Uma amostra total, na qual a amostra coletada inclui o ar, e uma amostra seletiva, na qual algum procedimento é usado para separar e se reter uma parte da amostra, a qual contém a substância que se tem interesse em analisar.

As amostras totais ou seletivas também podem ser classificadas em instantâneas e integradas no tempo. As amostras instantâneas são aquelas que representam a concentração do contaminante naquele exato momento e enquanto a amostra integrada pelo tempo representa a concentração média durante o período em que é feita a coleta da amostra.

II.5.1 - Amostra Total

II.5.1.1 - Amostra Instantânea

Amostras instantâneas de gases podem ser coletadas em frascos rígidos de vidro ou metal ou sacos de plástico que podem ser polietileno, Saran[®], Mylar[®], Tedlar[®], e revestidas com alumínio, em volumes de até 120 litros. A amostra é introduzida em um balão, manualmente ou com uma bomba movida a bateria, e tubos coletores de pyrex[®] de até 300 ml de capacidade, os quais podem ser despressurizados em laboratório e abertos no local a ser amostrado.

Frascos de vidro ou metal que não possam ser despressurizados, podem ser preenchidos com uma bomba ou um sistema de vasos comunicantes através de uma solução não interferente do contaminante a ser analisado.

II.5.1.2 - Amostra Integrada no Tempo

A aparelhagem descrita para amostras instantâneas podem ser utilizadas, se o fluxo for limitado a valores tão pequenos, que a coleta da amostra ocorre continuamente durante um intervalo de até 8 horas. A velocidade de fluxo da amostra em um frasco despressurizado depende da diferença de pressão dentro e fora do amostrador. Para amostras

integradas no tempo em longos períodos, válvulas especiais são utilizadas para manter o fluxo constante. Dois métodos para manter a velocidade de coleta de amostra constante foram descritos: um que depende das características do orifício crítico (47), e o outro que usa uma válvula de controle de fluxo variável (47).

11.5.2 - Amostra Seletiva

Em uma coleta de amostra seletiva somente uma parte dos contaminantes são coletados, ou seja, parte que inclui os componentes que se quer medir. Certos sistemas coletam todos os componentes atmosféricos que têm alguma propriedade em comum, como condensação em uma certa temperatura ou absorção em certas substâncias. Os sistemas de "traps" químicos são usados para absorver aqueles componentes que possuam alguma reação química em comum.

O método de coleta de amostra seletiva possui algumas vantagens, como a redução drástica do volume retido, já que os gases encontrados na atmosfera não são coletados e o contaminante interessado é concentrado, o que é interessante para a determinação analítica.

Porém, estas técnicas introduzem um número de fontes de erros como: reações químicas nos sistemas de absorção ("trapping"), dificuldade em manusear pequenas

quantidades, retenção incompleta dos contaminantes interessados.

II.5.2.1 - Amostra Instantânea

Neste caso, pode se usar um frasco rígido de vidro despressurizado, com um reagente químico ou absorvente que interage com um contaminante de interesse que deve ser analisado em laboratório pela técnica analítica mais recomendada.

II.5.2.2 - Amostra Integrada pelo Tempo

As amostras integradas pelo tempo de um gás ou vapor são coletadas em frascos lavadores, absorvedores ou "impinger"; por "trapping" de condensação; em adsorventes sólidos (carvão ativo, carbosieve B, sílica gel, alumina, etc).

II.5.2.2.1 - "Scrubbing" de Solventes

Os gases atmosféricos são borbulhados através de um solvente no qual se dissolvem e retêm os componentes a serem medidos. A eficiência de operação do sistema é afetado

pela pressão do vapor do solvente e da substância que está sendo coletada. A eficiência de absorção é também dependente da concentração do contaminante a ser analisado na mistura.

II.5.2.2.2 - "Trapping" de um Reagente Químico Específico

Ao invés de um solvente em um "impinger" ou frasco lavador, pode-se colocar uma solução a qual reagirá com um contaminante de interesse. A possibilidade de perda por evaporação é menor, pois frequentemente o produto da reação é menos volátil que o reagente.

II.5.2.2.3 - Coleta de Amostra por Condensação

A coleta de amostra por condensação envolve a passagem de gás atmosférico através de um "trapping" mantido a baixa temperatura, na qual substâncias orgânicas deverão condensar e serem retidas. Porém, a eficiência de coleta de um único "trap" é geralmente pobre e depende das propriedades químicas e físicas dos contaminantes interessados.

II.5.2.2.4 - Coleta de Amostra em Adsorventes Sólidos

A adsorção de gases em sólido é um fenômeno há muito tempo conhecido. Durante a 1a. Guerra Mundial filtros de carvão ativo eram utilizados como proteção para gases de guerra.

Existem dois processos principais pelos quais os gases são retidos em um sólido. O primeiro é adsorção física na qual um gás é preso por forças de "Van der Waals", e a segunda é a quimiosorção, na qual eles são seguros por forças de valência. Um número muito grande de adsorventes sólidos são usados. Os tubos de adsorção mais utilizados são os de carvão ativo, para uma infinidade de compostos orgânicos.

Na tabela 4, tem-se outros adsorventes recomendados pela NIOSH.

Substância	Adsorvente	Eluente
a ser determinada		
.....		
acrilonitrila	carbosieve B	metanol
.....		
aminas aromáticas	silica gel	etanol
.....		
formaldeído	alumina	1% de metanol em água
.....		
dióxido de enxofre	peneira molecular	-
.....		
nitroglicerina	tenax GC	etanol

.....

Tabela 4 - Adsorventes utilizados em coleta ambiental, suas respectivas substâncias químicas a serem determinadas e seus eluentes (47).

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Titulação Potenciométrica de Neutralização de uma Base com Ácido Clorídrico, Impurificada com Carbonato

III.1.1 - Introdução

Alguns estudos da titulação potenciométrica de NaOH e carbonato com ácido clorídrico foram publicados. Rossotti-Rossotti (48) ao publicar um trabalho sobre titulações potenciométricas usando o método gráfico de Gran, discutiu os desvios de linearidade e não coincidência dos dois ramos da curva de Gran II. Para o caso da titulação potenciométrica do NaOH com HCl a não coincidência dos ramos, segundo ele, ocorria devido à impurificação do NaOH.

Almgren (49) determinou a impureza de carbonato em hidróxido de níquel em baterias Ni-Fe que possuíam aproximadamente 80% em hidróxido de níquel com grafite e como impureza sulfato de bário e carbonato de níquel. Com um eletrodo de membrana para dióxido de carbono, utilizando a extrapolação do método gráfico de Gran em comparação com o método gravimétrico, foram feitas análises entre 3,7% de carbonato com um desvio de 0,1% a 1,8% com um desvio de 0,3%.

Convington em 1978 (50) publicou um trabalho de determinação de carbonato na presença de hidróxido utilizando a titulação potenciométrica de neutralização, usando o método gráfico da primeira derivada; o estudo foi feito para concentrações iguais de OH^- e carbonato e foram encontrados três máximos: o 1o. correspondendo a neutralização do OH^- , o 2o. correspondendo à conversão de CO_3^{2-} a HCO_3^- e o 3o. à conversão do HCO_3^- a H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Para concentrações menores que 0,01 M, o 1o. máximo desaparece e o 2o. é independente da concentração e da constante de dissociação.

Em outro trabalho, Convington, em 1981(51) efetuou a titulação potenciométrica diferencial de uma mistura de NaOH e Na_2CO_3 com HCl , usando-se eletrodo de vidro, encontrando um terceiro máximo, que não é detectado se adicionado etanol (fração molar $> 0,2$) ou terc-butanol (fração molar $> 0,1$), ou quando a temperatura for maior que 55°C , ou quando o gás hidrogênio é borbulhado através da solução; ou quando usado eletrodo de gás hidrogênio ao invés de eletrodo de vidro. Ele concluiu que havia a formação das espécies, $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{HCO}_3^-$ formados em solução pela baixa velocidade de reação, e esse pico também não desaparece em titulações de 0,1 mol/l de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ na relação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ abaixo de 10%.

Roolvinsk em 1980 (52) utilizou um método por computador para determinação de carbonato (10^{-3}M) e OH^- (10^{-3}M) em concentrações de NaCl (2,89M), que também

pode ser aplicado para sais de ácido dibásicos com constantes de equilíbrio desconhecidas com erro < 1%.

O método desenvolvido no presente trabalho é a análise de dióxido de carbono, após sua absorção em NaOH e correspondente titulação potenciométrica de neutralização com HCl utilizando-se o método gráfico de Gran II. Mas antes de iniciarmos as análises de dióxido de carbono, resolvemos estudar melhor o sistema químico, carbonato e hidróxido. Foram feitas várias titulações em várias concentrações de uma mistura de NaOH e Na_2CO_3 , contra HCl de concentração conhecida, tais que simulassem as concentrações obtidas com a solução de dióxido de carbono em hidróxido de sódio; e também titulações de NaOH isentas de carbonato que simulassem o branco.

III.1.2 - Material e Vidraria

- frasco de polietileno de 80 ml
- pipetas de 1,5,20,25 ml
- balões volumétricos de 100,250,200,1000 ml
- barra magnética de teflon[®]
- agitador magnético
- pHmetro B 375 - micronal
- eletrodo de vidro combinado (eletrólito KCl 3,0M)
- caixa de isopor
- bureta de pistão de 5 ml

III.1.3 - Soluções

- hidróxido de sódio 0,1M (estoque)
- ácido clorídrico 0,1M (padronizado com Na_2CO_3 (53))
- cloreto de sódio 5M (estoque)
- carbonato de sódio 0,1M (estoque)
- cilindro de nitrogênio R
- padrões de calibração para pHmetro, de hidrogenoftalato 0,05M, pH 4,01 (25°C), e de bórax 0,01M, pH 9,18 (25°C).

III.1.4 - Metodologia de Preparação da Amostra e Análise

Foram preparadas soluções de NaOH em torno de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M a partir de uma solução estoque aproximadamente 0,1M. Uma alíquota de 20,00 ml de cada uma dessas soluções foi pipetada para um frasco de polietileno de aproximadamente 80 ml, contendo uma barra magnética de teflon®, a seguir adicionou-se também 5,00 ml de NaCl (5,0M) com uma pipeta, perfazendo um volume total de 25,00 ml. Portanto temos como concentrações finais de hidróxido de sódio aproximadamente $0,8 \cdot 10^{-2}$, $0,8 \cdot 10^{-3}$, $0,8 \cdot 10^{-4}$ M ajustados a uma força iônica de 1,0M em NaCl. Estes são os

brancos, que são titulados, sob uma atmosfera de nitrogênio, contra HCl de concentrações, respectivamente $0,9700.10^{-1}$, $0,9700.10^{-2}$, $0,9700.10^{-3}$ M.

Foram preparadas, da mesma maneira, soluções de NaOH em torno de $0,8.10^{-2}$, $0,8.10^{-3}$, $0,8.10^{-4}$ M a partir de uma solução estoque de aproximadamente 0,1M impurificadas com carbonato de sódio.

Em um frasco de polietileno de aproximadamente 80 ml são pipetados 20,00 ml destas soluções, juntamente com 5,00 ml de cloreto de sódio (5,0M), perfazendo o volume total de 25,00 ml.

As concentrações finais em NaOH são as mesmas que as do "branco", descritas acima, só que impurificadas com o Na_2CO_3 segundo concentrações da tabela 5 e ajustado a força iônica para 1,0M em cloreto de sódio; foram também titulados com HCl, $0,9700.10^{-1}$, $0,9700.10^{-2}$, $0,9700.10^{-3}$ M, respectivamente, sob uma atmosfera de nitrogênio. Para cada experimento foram realizados 6 amostras e 6 brancos.

experi- ência	[H ⁺] M	[OH ⁻] M	[CO ₃ ²⁻] M	[OH ⁻]/[CO ₃ ²⁻]
.....				
3.3			2,110.10 ⁻⁶	38
3.2	0,9700.10 ⁻³	0,80.10 ⁻⁴	3,840.10 ⁻⁶	21
3.1			2,110.10 ⁻⁵	3,8
3.0			3,840.10 ⁻⁵	2,1
.....				
2.4			3,840.10 ⁻⁶	211
2.3			2,110.10 ⁻⁵	38
2.2	0,9700.10 ⁻²	0,80.10 ⁻³	3,840.10 ⁻⁵	21
2.1			2,110.10 ⁻⁴	3,8
2.0			3,840.10 ⁻⁴	2,1
.....				
1.4			3,840.10 ⁻⁵	211
1.3			2,110.10 ⁻⁴	38
1.2	0,9700.10 ⁻¹	0,80.10 ⁻²	3,840.10 ⁻⁴	21
1.1			2,110.10 ⁻³	3,8

.....
Tabela 5 - Experiências realizadas. Titulações de neutralização da mistura OH⁻ + CO₃²⁻ com HCl e seus respectivos brancos. Ajuste da força iônica com 1,0M de NaCl na solução final.

III.1.5 - Cálculos

III.1.5.1 - Cálculo do volume da solução titulante no ponto de equivalência que corresponde a concentração de carbonato adicionado a mistura (amostra).

A concentração de NaOH do branco e de NaOH da mistura ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) é a mesma. Portanto na titulação com HCl, o volume da solução titulante do lado básico ($V_{\text{b.b.b}}$) do branco e da amostra ($V_{\text{b.b.a}}$) no ponto de equivalência, deverão apresentar o mesmo valor, desde que não haja interferência do carbonato, como na figura 16.

Titulação potenciométrica de neutralização do branco (NaOH) e da amostra (NaOH e carbonato) contra HCl.

A concentração de NaOH do branco e da amostra são iguais aonde:

$V_{\text{b.b.a}}$: volume da solução titulante do lado básico da amostra no ponto de equivalência (mL)

$V_{\text{b.b.b}}$: volume da solução titulante do lado básico do branco no ponto de equivalência (mL).

$V_{\text{a.a.b}}$: volume da solução titulante do lado ácido do branco no ponto de equivalência (mL).

$V_{\text{b.b.a}}$: volume da solução titulante do lado básico da amostra no ponto de equivalência (mL).

Figura 16 - Titulação potenciométrica de Neutralização do Branco (NaOH) e da Amostra (NaOH + CO_3^{2-}) com HCl. As concentrações de OH^- da Amostra e do Branco são iguais.

A diferença entre os volumes da solução titulante do lado ácido do branco e da amostra no ponto de equivalência, $(V_{e,a,b} - V_{e,b,a})$ é proporcional a concentração do carbonato dissolvido na mistura, segundo Rossotti-Rossotti (48).

O volume de solução titulante do lado ácido no ponto de equivalência é:

$$V_{e,a,b} = \frac{([\text{OH}^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]) \cdot V}{[\text{H}^+]}$$

- $[\text{OH}^-]$: concentração de íon hidróxido (M)
- $[\text{CO}_3^{2-}]$: concentração de íon carbonato (M)
- $[\text{H}^+]$: concentração de íon hidrogênio (M)
- V : volume do titulado (ml)

Como se titulou um branco e uma mistura de $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$, temos para o branco:

$$V_{\text{b, b, b}} = \frac{([\text{OH}^-]_{\text{b}} + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{b}}) \cdot V}{[\text{H}^+]}$$

- $[\text{OH}^-]_{\text{b}}$: concentração do íon hidróxido (M) do branco
- $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{b}}$: concentração do íon carbonato (M) do branco (como impureza da solução de NaOH)

e para a amostra:

$$V_{\text{a, a, a}} = \frac{([\text{OH}^-]_{\text{a}} + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{b}} + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{a}}) \cdot V}{[\text{H}^+]}$$

- $[\text{OH}^-]_{\text{a}}$: concentração do íon hidroxila (M) da

amostra.

- $[\text{CO}_3^{2-}]_a$: concentração do ion carbonato (M)
da amostra.

A variação entre o volume da solução titulante do ácido da amostra e do branco no ponto de equivalência é proporcional a concentração dos ions carbonato da amostra:

$$V_{a-a-b} = \frac{([\text{OH}^-]_a + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_a + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_b) \cdot V}{[\text{H}^+]} - \frac{([\text{OH}^-]_b + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_b) \cdot V}{[\text{H}^+]}$$

considerando-se $[\text{OH}^-]_a = [\text{OH}^-]_b$ temos

$$V_{a-a-b} = \frac{2 [\text{CO}_3^{2-}]_a \cdot V}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_a = \frac{V_{a-a-b} \cdot [\text{H}^+]}{2 V}$$

V_{a-a-b} : variação do volume titulante da reta ácida da amostra e do branco no ponto de equivalência (mL).

III.1.5.2 - Cálculo da Função de Gran II e do Volume titulante no ponto de equivalência.

A função de Gran II (1), foi desenvolvida a partir da equação de Nernst, que pode ser simplificada da seguinte maneira:

$$E = E'_0 + E_j + \dots - \frac{RT}{nF} \log [H^+]$$

onde:

E'_0 : potencial normal do sistema considerado (mV).

E_j : potencial de junção líquida (mV).

R : constante dos gases perfeitos.

T : temperatura absoluta (K).

n : número de elétrons envolvidos no equilíbrio.

F : constante de Faraday.

Se $E'_0 + E_j + \dots = k$, e tomarmos o $\log [H^+]$, na base decimal e levarmos em conta os valores numéricos de R e F e considerando-se como padrão a temperatura de 25°C, chega-se a equação:

$$E = k + \frac{0,0591}{n} \text{ pH}$$

$$pH = \frac{E - k}{0,05917/n}$$

No método gráfico de Gran II, é feito a correção de volume. Para o lado básico temos:

$$F_g = 10^{+pH} \cdot \frac{V}{V_o + V}$$

e para o lado ácido temos:

$$F'_g = 10^{-pH} \cdot \frac{V}{V_o + V}$$

V = volume do titulante (HCl (mL)).

V_o = volume inicial titulado (mL)

Esta expressão foi por nós calculada com uma máquina calculadora HP 11 c, que foi programada segundo os passos que se seguem:

```

g    P/R
f    CLEAR  PRGM
f    LBL    A
      25
      +
      25
      X $\rightleftharpoons$  Y
      10 $\leftarrow$ 
      X
g    RTN
g    P/R

```

Após o cálculo da função de Gran II; para cada par de pontos (volume do titulante adicionado e pH), é traçada a "reta básica" e a "reta ácida" a partir dos pontos que estão dispostos linearmente por observação do gráfico (Fg X Volume titulado); ou através do cálculo do volume da solução titulante no ponto do equivalente a cada par de pontos (Fg X Volume titulado), como pode ser visto na tabela 6. Quando os pontos começam a se afastar da linearidade, pode ser facilmente notado pela tabela 6, pois não se tem mais repetibilidade do volume da solução titulante no ponto de equivalência.

Após a escolha dos pontos que estão dispostos linearmente é então feito o cálculo de correlação linear por um programa da HP11c, e por dois pontos calculados a partir dele, é traçada a reta.

Volume do Titulante (mL)	PH	$Fg(V'')$	$V_{\text{básico}}$ (mL)
0,000	11,851	7,096	
0,100	11,830	6,788	2,30
0,200	11,807	6,463	2,24
0,300	11,782	6,126	2,20
0,400	11,755	5,780	2,16
0,500	11,728	5,453	2,15
0,600	11,697	5,097	2,13
0,700	11,664	4,742	2,11
0,800	11,630	4,402	2,10
0,900	11,592	4,049	2,10
1,000	11,550	3,690	2,09
1,100	11,503	3,324	2,08
1,200	11,452	2,967	2,07
1,300	11,395	2,612	2,06
1,400	11,326	2,237	2,06
1,500	11,248	1,876	2,05
1,600	11,153	1,513	2,04
1,700	11,034	1,157	2,04
1,800	10,878	0,8095	2,04
2,000	10,427	0,2886	2,09
2,200	9,945	0,0958	2,08
2,400	9,561	-	-
2,600	9,138	-	-
2,800	8,287	F'g	$V_{\text{ácido}}$ (mL)
3,000	6,781	-	-
3,200	6,257	-	-
3,400	5,838	0,0016	-
3,600	5,250	0,0064	3,68
3,800	3,439	0,4192	3,70
3,900	3,129	0,8589	3,70
4,000	2,950	1,305	3,70
4,100	2,821	1,757	3,70
4,200	2,726	2,195	3,70
4,300	2,696	2,648	3,70
4,400	2,581	3,086	3,70
4,500	2,524	3,530	3,70
4,600	2,474	3,975	3,70
4,700	2,430	4,444	3,70
4,800	2,390	4,856	3,69
4,900	2,353	5,306	3,65
5,000	2,321	5,730	-

.....
Tabela 6 - Cálculo da função de Gran II, do volume da solução titulante do lado básico da amostra ($V_{\text{básico}}$) e do volume da solução titulante do lado ácido da amostra ($V_{\text{ácido}}$).

$$Fg = 10^{+11+PH} \cdot \frac{V+V_o}{V_o}; F'g = 10^{+3-PH} \cdot \frac{V+V_o}{V_o}$$

$$[OH^-] = 0,80 \cdot 10^{-2}M; [H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1}M; [CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-3}M$$

III.1.6 - Dados Experimentais e Discussão dos Resultados

As tabelas 7, 8 e 9, resumem os dados das titulações feitas para as amostras e brancos, em diversas concentrações de NaOH, de carbonato e de ácido clorídrico, e faz uma comparação entre os volumes da solução titulante da reta básica e da reta ácida do branco e da amostra no ponto de equivalência.

Como podemos verificar pelas tabelas 7, 8 e 9, gráficos 3, 4, 7, 8 e 11, as experiências 1.4 e 1.3; 2.4 e 2.3; e 3.3, o volume da solução titulante do lado básico no ponto de equivalência da amostra e do branco são iguais, não existindo portanto nenhuma interferência de ions carbonato na avaliação da concentração de OH^- livre. Isto se deve a relativa baixa concentração de CO_3^{2-} em relação a concentração de OH^- . Quanto ao volume da solução titulante do lado ácido no ponto de equivalência, com relação ao branco e à amostra, estes são diferentes, já que a amostra, além dos ions hidroxila em igual concentração ao do branco, também possui uma pequena concentração de ions carbonato. A variação do volume da solução titulante do lado ácido, em relação ao branco e à amostra, é muito pequena como podemos verificar pelo valor calculado que, comparado com o valor experimental, resulta num erro percentual muito grande. Isto significa que estamos na proximidade do limite

de detecção, mantendo-se as relações de concentrações de hidróxido e carbonato, tabelas 7, 8 e 9. Percebe-se pelos valores encontrados, que qualquer desvio em relação a média, também fornece um coeficiente de variação muito grande.

Nas experiências 1.1; 2.0 e 2.1; 3.0 e 3.1, tabela 10, cujas relações de hidróxido e carbonato são 3,8; 2,1 e 3,8; 2,1 e 3,8, respectivamente, o volume da solução de titulante no ponto de equivalência não coincide com o do branco. Para ficar mais claro, construiu-se a tabela 10 que resume estas observações.

Como se percebe pela tabela 10, a diferença entre os volumes da solução titulante no ponto equivalente da reta básica, do branco e da amostra ($V_{b,b-a}$), é maior com a diminuição da concentração de hidróxido de $0,8 \cdot 10^{-2}M$ para $0,8 \cdot 10^{-3}M$ e, finalmente, para $0,8 \cdot 10^{-4}M$, mantendo-se constante a relação de OH^-/CO_3^{2-} , tabela 10.

EXPERIENCIA	[CO ₃ ⁻²] (M)	V _{o.b.a} (mL)	V _{o.b.b} (mL)	V _{o.b.a.b} (mL)	V _{o.a.a} (mL)	V _{o.a.b} (mL)	V _{o.a.a.b} (mL)	V _{o.a.a.b} s (mL)	V _{o.a.a.b} s (mL)	% erro
1.4	3,840.10 ⁻³	2,01 0,02	2,02 0,02	0,01 0,03	2,03 0,01	2,02 0,01	0,01 0,01	0,01 0,01	0,02	- 50
1.3	2,110.10 ⁻⁴	2,33 0,01	2,33 0,01	-	2,43 0,01	2,33 0,02	0,10 0,02	0,11	0,11	- 9,0
1.2	3,840.10 ⁻⁴	2,40 0,01	2,39 0,01	0,01 0,01	2,85 0,01	2,64 0,01	0,21 0,01	0,20	0,20	+ 5,0
1.1	2,110.10 ⁻³	2,03 0,01	1,99 0,01	0,04 0,01	2,93 0,01	1,97 0,02	0,96 0,02	1,09	1,09	- 12

Tabela 7 - Comparação dos volumes equivalentes da "reta básica" e da "reta ácida" do branco e da amostra para uma mistura de 20,00 mL de NaOH (0,8.10⁻²) e carbonato, em várias concentrações e uma solução de 20,00 mL de NaOH (0,8.10⁻²) titulada com HCl (0,9700.10⁻¹). Ajuste de força iônica com 5,0 mL de NaCl 5,0M (concentração na solução final 1,0M).

Para cada experiência foram realizados 6 amostras e 6 brancos, os valores tabelados são a média aritmética desses 6 valores e o desvio padrão da média (s).

EXPERIENCIA	[CO ₂ -2] (M)	V _{e-o-a} S (mL)	V _{e-b-a} S (mL)	V _{e-b-a-b} S (mL)	V _{e-o-a-a} S (mL)	V _{e-o-a-b} S (mL)	V _{e-a-a-b} S (mL)	% erro
2.4	3,84.10 ⁻³	1,91	1,87	0,04	2,28	2,27	0,01	- 50
2.3	2,11.10 ⁻³	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	- 27
2.2	3,84.10 ⁻³	1,96	1,95	0,01	2,47	2,30	0,17	- 15
2.1	2,11.10 ⁻³	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	- 11
2.0	3,84.10 ⁻³	2,37	2,26	0,11	4,52	2,66	1,86	- 6

Tabela 8 - Comparação dos volumes equivalentes da "reta básica" e da "reta ácida" do branco e da amostra para uma mistura de 20,00 mL de NaOH ($0,8 \cdot 10^{-2}$) e carbonato, em várias concentrações e uma solução de 20,00 mL de NaOH ($0,8 \cdot 10^{-2}$) titulada com HCl ($0,9700 \cdot 10^{-2}$). Ajuste de força iônica com 5 mL de NaCl 5M (concentração na solução final 1.0M).

Para cada experiência foram realizadas 6 amostras e 6 brancos, os valores tabelados são a média aritmética desses 6 valores e o desvio padrão da média (s).

EXPERIENCIA	[CO ₂ -2] (M)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	V _{o.b.a} s (mL)	% erro
3.3	2,110.10 ⁻⁴	1,19	1,25	0,06	2,07	2,14	0,07	0,11				- 36
3.2	3,840.10 ⁻⁴	1,23	1,25	-	2,10	1,88	0,22	0,20				+ 10
3.1	2,110.10 ⁻³	1,60	1,33	0,27	2,95	2,15	0,80	1,09				- 27
3.0	3,840.10 ⁻³	1,88	1,33	0,55	3,66	2,15	1,51	1,98				- 24

Tabela 9 - Comparação dos volumes equivalentes da "reta básica" e da "reta ácida" do branco e da amostra para uma mistura de 20,00 mL de NaOH (0,8.10⁻⁴) e carbonato, em várias concentrações e uma solução de 20,00 mL de NaOH (0,8.10⁻⁴) titulada com HCl (0,9700.10⁻³). Ajuste de força iônica com 5,0 mL de NaCl 5,0M (concentração na solução final 1.0M).

Para cada experiência foram realizadas 6 amostras e 6 brancos, os valores tabelados são a média aritmética desses 6 valores e o desvio padrão da média (s).

Gráfico 1 - Experiência 1.1 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-3} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH}+2} \cdot \frac{V + V_0}{V_0} = F'_g = 10^{\text{pH}-1} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Gráfico 2 - Experiência 1.2 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH}+8} \cdot \frac{V + V_o}{V_o} = F'_g = 10^{\text{pH}-2} \cdot \frac{V + V_{p2}}{V_{p2}}$$

Gráfico 3 - Experiência 1.3 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-4} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH}+8} \cdot \frac{V + V_o}{V_o}; \quad F'_g = 10^{-\text{pH}-2} \cdot \frac{V + V_o}{V_o}$$

Gráfico 4 - Experiência 1.4 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-3} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH} + 0} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}; \quad F'_g = 10^{\text{pH} + 2} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Gráfico 5 - Experiência 2.0 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} \text{M}$.
 Experiência 2.1 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-4} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$Fg = 10^{-\text{pH} + 0} \cdot \frac{V + V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}} ; = F'g = 10^{-\text{pH} + 0} \cdot \frac{V + V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}$$

Gráfico 6 - Experiência 2.2 : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$; $[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-3} M$.
 Branco : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$Fg = 10^{pH+8} \cdot \frac{V + V_{eq}}{V_{eq}} = F'g = 10^{-pH-2} \cdot \frac{V + V_{eq}}{V_{eq}}$$

Gráfico 7 - Experiência 2.3 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-3} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH} + 8} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}; \quad F'_g = 10^{\text{pH} + 2} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Gráfico 8 - Experiência 2.4 : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-4} M$; $[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} M$.
 Branco : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-4} M$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{-H-pH} \cdot \frac{V + V_0}{V_0} = F'_g = 10^{-H-pH} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Gráfico 9 - Experiência 3.0 $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$; $[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-5} M$.
 Experiência 3.1 : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$; $[CO_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-5} M$.
 Branco : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{pH-2} \cdot \frac{V + V_a}{V_a}; \quad F'_g = 10^{pH-2} \cdot \frac{V + V_a}{V_a}$$

Gráfico 10 -Experiência 3.2 : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4}M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-4}M$; $[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4}M$.
 Branco : $[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4}M$; $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-4}M$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$Fg = 10^{pH-2} \cdot \frac{V + V_0}{V_0} = F'g = 10^{pH-2} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Gráfico 11 -Experiência 3.3 : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2,210 \cdot 10^{-4} \text{M}$.
 Branco : $[\text{OH}^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} \text{M}$.
 Ajuste da força iônica a 1,0M de NaCl na solução final.

$$F_g = 10^{\text{pH}-2} \cdot \frac{V + V_o}{V_o}; = F'_g = 10^{\text{pH}-2} \cdot \frac{V + V_o}{V_o}$$

EXPERIENCIA	$[CO_3^{2-}]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	$[OH^-]/[CO_3^{2-}]$	$V_{o.b.b.s}$ (mL)	$V_{o.b.b.s}$ (mL)	$V_{o.b.b.s}$ (mL)
1.1	$2,110 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	3,8	2,03	1,99	0,04
2.1	$2,110 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	3,8	2,00	1,89	0,11
2.0	$3,840 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	2,1	2,37	2,26	0,11
3.1	$2,110 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	3,8	0,03	0,06	0,04
3.0	$3,840 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	2,1	1,88	1,33	0,55
				0,06	0,06	0,08

Tabela 10 - Comparação dos volumes da solução titulante no ponto de equivalência do branco e da amostra na "reta básica" para uma mistura de $ions [OH^-] + [CO_3^{2-}]$ e do branco. A concentração dos $ions [OH^-]$ no branco e na amostra é a mesma. Observa-se um valor maior no volume da solução titulante do lado básico da amostra no ponto de equivalência ($V_{o.b.s}$), como se a concentração de $ions [OH^-]$ fosse maior do que a do branco.

A tabela 11 mostra os mesmos experimentos, mas enfocando o volume da solução titulante da reta ácida da amostra e do branco nos pontos de equivalência, e a variação dos volumes da solução titulante da reta ácida da amostra e do branco nos ponto de equivalência, comparando-as com os seus respectivos valores teóricos calculados.

Existe nestas experiências um percentual entre -6 e -27% nos experimentos 1.1; 2.0 e 2.1; 3.0 e 3.1. Esses erros negativos sugerem que a concentração básica encontradas nos experimentos é menor que a calculada.

Uma hipótese para explicar estes dados experimentais seria a hidrólise do íon carbonato.

Isto explica o aumento da concentração de hidróxido do volume da solução titulante da amostra do lado básico no ponto de equivalência ($V_{e,b,a}$) e o erro encontrado

na variação do volume da solução do titulante do lado ácido no ponto de equivalência ($V_{e,a-a-b}$).

Se esta hipótese for verdadeira, ao somarmos a variação do volume da solução do titulante no ponto equivalente do lado básico da amostra e branco ($V_{e,b,a-b}$) e a variação do volume da solução titulante do ponto de equivalência do lado ácido da amostra e branco, este deverá estar muito próximo a variação do volume da solução titulante no ponto de equivalência do lado ácido da amostra e branco ($V_{e,a-a-b}$). A tabela 12 faz a comparação desses dados.

Além dos dados da tabela 12; nos gráficos, 5, 9 e 10, aparece este fenômeno de uma forma mais didática.

Os valores encontrados experimentalmente, e a hipótese de hidrólise, pode ser justificada através da tabela 12.

Em outras palavras, a hidrólise de íons carbonato, sempre presente, faz com que apareçam íons hidroxila em solução (no equilíbrio da hidrólise). Dependendo da concentração de hidroxila proveniente do hidróxido de sódio, as hidroxilas que provem da hidrólise do carbonato podem ser significativas na medida da concentração de OH^- quando da titulação.

EXPERIENCIA	[CO ₃ ²⁻] (M)	[OH ⁻] (M)	[OH ⁻]/[CO ₃ ²⁻]	V _{m.e.e.s} (mL)	V _{m.e.e.s} (mL)	V _{m.e.e.s} Experim. s (mL)	V _{m.e.e.s} Calc. (mL)	% erro
1.1	2,11.10 ⁻³	0,8.10 ⁻³	3,8	2,93	1,97	0,96	1,09	- 12
2.1	2,110.10 ⁻⁴	0,8.10 ⁻³	3,8	3,18	2,21	0,97	1,09	- 11
2.0	3,84.0.10 ⁻⁴	0,8.10 ⁻³	2,1	4,52	2,66	1,86	1,98	- 6,0
3.1	2,110.10 ⁻³	0,8.10 ⁻⁴	3,8	2,95	2,15	0,80	1,09	- 27
3.0	3,840.10 ⁻³	0,8.10 ⁻⁴	2,1	3,66	2,15	1,51	1,98	- 24

EXPERIENCIA	V _{o.a.b-a} Experim. s (mL)	V _{o.a.b-a} Experim. s (mL)	V _{o.a.b-a} + V _{o.b.b-a} s (mL)	V _{o.a.b-a} Calc. (mL)	% erro
1.1	0,04 0,01	0,96 0,02	1,00 0,02	1,09	- 8,3
2.1	0,11 0,01	0,97 0,04	1,08 0,04	1,09	- 0,9
2.0	0,11 0,04	1,86 0,06	1,97 0,07	1,98	- 0,5
3.1	0,27 0,04	0,80 0,04	1,07 0,06	1,09	- 1,8
3.0	0,55 0,08	1,51 0,05	2,06 0,09	1,98	+ 4,0

Tabela 12 - Soma das variações dos volumes da solução titulante da amostra e do branco da "reta básica" e da "reta ácida" no ponto de equivalência. Confirmação da hipótese de hidrólise dos íons de carbonato

III.1.7 - CONCLUSÕES

Este estudo sistemático, foi feito, para alcançarmos com mais eficiência o objetivo do trabalho que é a análise de dióxido de carbono por titulação potenciométrica de neutralização após a absorção em NaOH, e concluirmos as melhores condições de trabalho de maneira rápida e aplicando-se o método gráfico de Gran II.

Para uma análise rápida, o método gráfico de Gran II possui uma grande vantagem já que não se torna necessário titular-se até depois do ponto de equivalência; somente é necessário construir-se a "reta básica" para se achar o volume da solução titulante do ponto de equivalência do lado básico.

Levando-se em conta a rapidez e as melhores condições para análise de íon carbonato em uma solução de íon hidróxido com um ajuste de força iônica em NaCl (1,0M), temos que, para concentrações da solução absorvedora em torno de 10^{-2} M de hidróxido de sódio, a faixa boa de trabalho deve estar entre $2,0 \cdot 10^{-4}$ M e $2,0 \cdot 10^{-3}$ M.

Para concentração de OH^- , 10^{-3} M a faixa está entre $4,0 \cdot 10^{-5}$ e $2,0 \cdot 10^{-4}$ e para 10^{-4} M de OH^- , a faixa está entre $4,0 \cdot 10^{-6}$ M e $2,0 \cdot 10^{-5}$ M de íons carbonato.

Resumindo: para termos um pequeno erro e rapidez de análise, ou seja, titulando somente o lado básico, a relação de concentração de íons hidróxido e íons carbonato

deve estar entre 21 e 4,0, tabelas 7, 8 e 9. Tanto no limite superior como no limite inferior, o erro já é significativo, e por este motivo, optou-se por trabalhar na análise de dióxido de carbono na relação de concentração entre 14 e 17.

No limite superior 21 e, acima dele, o erro é principalmente devido a pequena variação de volume do branco e da amostra, enquanto no limite inferior e abaixo deste, o fenômeno de hidrólise adquire realce.

Se quisermos trabalhar na relação de íons hidróxido e carbonato ao redor de 4,0 ou abaixo deste, para uma solução absorvedora de 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} M de NaOH, é necessário efetuarmos uma titulação completa, tanto do "lado básico" como do "lado ácido" e calcularmos a soma da variação do volume da solução titulante no ponto de equivalência do lado básico da amostra e do branco, tabela 12.

Para esses casos, as análises são mais demoradas.

Além disso, após todo este estudo inicial também ficou definida a faixa de linearidade, isto é, o número de pontos necessários para se traçar a reta e o volume dos incrementos na titulação para cada concentração estudada de solução absorvedora, pois os gráficos da função de Gran II "versus" o volume de HCl titulado, possui uma faixa de linearidade que depende em nossos experimentos da:

- concentração inicial de íons hidroxila
- concentração de íons carbonato que estão

impurificando o hidróxido.

A faixa de linearidade é menor quanto mais diluída é a concentração de NaOH e quanto menor é a relação da concentração de hidróxido e carbonato.

Para concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} M de hidróxido, para obter-se um número satisfatório de pontos para traçar uma reta com precisão foram feitas incrementos de 0,100 mL e para concentrações de 10^{-4} M de NaOH os incrementos iniciais foram de 0,050 mL (vide anexos).

III.2 - Amostras de dióxido de carbono absorvida por uma solução absorvedora de hidróxido de sódio.

III.2.1 - Introdução

Os frascos de absorção comumente utilizados para absorver gases, no caso do dióxido de carbono, não são muito eficientes, devido à baixa velocidade de hidratação do CO_2 ; por isso alguns autores fizeram modificações na estrutura dos frascos, para aumentar o caminho percorrido pelo gás, aumentando, assim, o tempo de contato do CO_2 com a solução absorvedora (57); outros fizeram modificações na solução absorvente, como a presença de íon comum (21), ou pelo aumento da tensão superficial da solução, adicionando álcoois (33), ou ainda utilizando a hemoglobina como catalizador (57).

III.2.2 - Coleta da Amostra em Frascos Lavadores

III.2.2.1 - Introdução

Quando o dióxido de carbono é absorvido pelo hidróxido de sódio, este reage e tem-se as reações:

Ao efetuarmos a titulação com uma solução de concentração conhecida de ácido clorídrico, titulamos o hidróxido que restou na solução após parte deste ter absorvido CO_2 e comparamos o volume da solução titulante no ponto de equivalência deste, com o volume da solução titulante no ponto de equivalência de uma solução de ions hidróxido (branco), previamente executada.

A variação de volume no ponto de equivalência da solução titulante do lado básico da amostra e do branco corresponde ao volume de ions hidróxido consumido pelo dióxido de carbono e que, portanto, corresponde à concentração de CO_2 absorvido. O lado ácido da titulação corresponde à concentração alcalina total, ou seja, para o caso do branco corresponde ao número de moles de hidróxido e para o caso da amostra corresponde ao número de moles de hidróxido que restou, mais o número de moles de carbonato

que se formou. O número de moles de ions hidróxido do branco é igual à soma do número de moles de ions hidróxido que restou e do número de moles de ions carbonato que se formou. Assim, o volume da solução titulante do lado ácido do branco ($V_{e,a,b}$), no ponto de equivalência é igual ao volume da solução titulante do lado ácido da amostra ($V_{e,a,a}$) no ponto de equivalência, figura 17.

Figura 17 - Titulação Potenciométrica de Neutralização, do Branco (NaOH) e da Amostra que Absorveu CO_2 . As Concentrações Iniciais de OH^- da Amostra e do Branco são Iguais.

III.2.2.2 - Material e Vidraria

- frascos lavadores de 125 mL, com ponta em bola perfurada e com ponta em vidro sinterizado.
- orifício crítico (agulha hipodérmica)
- microcompressor
- bureta de pistão de 5 mL
- caixa de isopor
- eletrodo de vidro combinado (KCl 5,0M)
- balões volumétricos de 100,200,250 mL
- pHmetro B 375 - micronal
- agitador magnético
- barra magnética de "Teflon"
- pipetas de 1,5,20,25,50 mL
- misturador de gases "Wostoff"
- sacos de polietileno de aproximadamente 10 L
- medidor de vazão de "bolha de sabão" de 100 mL
- cronômetro

III.2.2.3 - Soluções e Gases

- solução de hidróxido de sódio, aproximadamente $10^{-1}M$ (estoque), não padronizada.
- solução de ácido clorídrico $1,040 \cdot 10^{-1}M$

- (estoque), padronizado com carbonato de sódio
- cloreto de sódio sólido, p.a, Merck
 - solução de cloreto de sódio 5M (estoque)
 - padrões para calibração de pH, de hidrogenoftalato 0,05M, pH 4,01 (25°C), e de Borax 0,01M, pH 9,18 (25°C).
 - nitrogênio R.
 - mistura gasosa de dióxido de carbono $4,7 \pm 0,1\%$ balanceado em nitrogênio.

III.2.2.4 - Preparação do Gás Padrão

Utilizou-se uma bomba misturadora de gases modelo "wosttoff", segundo a figura 18. Esta bomba faz diluições, no máximo, de 1/11. Para concentrações em torno de 300 a 400 ppm é necessário fazer duas diluições consecutivas partindo do gás de calibração de $4,7 \pm 0,1\%$.

Figura 18 - Preparação do Gás Padrão.

Infla-se um saco de polietileno várias vezes e se esvazia com o gás de calibração, para se ter certeza, que não existe nenhuma contaminação (purga). Quando o recipiente é cheio pela última vez a bomba misturadora é conectada a este saco e ao cilindro de nitrogênio e faz-se a sua primeira diluição para outro saco de polietileno que já foi condicionado, como descrito acima. Este gás diluído é então utilizado para ser amostrado.

III.2.2.5 - Preparação da Solução Amostradora

Foram preparadas concentrações conhecidas de hidróxido de sódio a partir de uma solução estoque de $10^{-1}M$.

III.2.2.6 - Coleta de Amostra e Análise de Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono do saco de polietileno foi amostrado por dois métodos:

No primeiro foi feita a coleta da amostra com a própria bomba de diluição "wosttoff" que "empurrava" o gás para um frasco lavador de 125 mL, numa vazão de 51,45 mL/min (calibrado com o medidor de vazão de bolhas), que continha 50,00 mL de hidróxido de sódio de concentração conhecida, figura 19.

Figura 19 - Coleta de Amostra com Bomba Misturadora.

Pelo segundo método, o gás foi amostrado por sucção através de um microcompressor cujas vazões conhecidas foram estabelecidas por orifícios críticos, figura 20.

Figura 20 - Coleta de Amostra por Sucção Utilizando-se Orifício Crítico e Micro-compressor.

As vazões foram medidas antes e depois da coleta de amostra e a média entre elas foi utilizada para o cálculo. Por este método o gás foi, então, succionado para dentro de um frasco lavador de 125 mL, com ponta em vidro sinterizado, onde foi absorvido por 50,00 mL de hidróxido de sódio de concentração conhecida aproximadamente.

Após a coleta da amostra, tanto para o primeiro como para o segundo método, com uma pipeta, retirou-se uma alíquota de 25,00 mL do frasco lavador e a seguir, colocado em uma célula polarográfica e acrescentadas massas conhecidas de cloreto de sódio para o acerto da força iônica. Esta solução foi, então, titulada com ácido clorídrico de concentração conhecida, sendo o mesmo efetuado para o volume de 25,00 mL de hidróxido de sódio onde não havia sido borbulhado dióxido de carbono (branco). As titulações foram efetuadas somente para o lado básico da curva. Desde o início da coleta até o término da titulação, os procedimentos foram efetuados sob uma atmosfera de nitrogênio.

III.2.2.7 - Cálculos

$$\%C_2 = \frac{V_M \cdot \%C_1}{(V_M + V_N)} \quad (1) \text{ diluição do dióxido de carbono}$$

$\%C_1$: concentração em percentagem de dióxido de

carbono na mistura gasosa de calibração.

V_m : volume da mistura de dióxido de carbono de calibração (L).

V_N : volume do gás nitrogênio para diluição (L).

$\%C_2$: concentração em percentagem do dióxido de carbono na mistura gasosa após diluição em saco de polietileno.

Quando utilizamos a bomba misturadora "wostoff" é necessário diluirmos duas vezes a mistura gasosa afim de se obter valores na faixa de 300 a 400 ppm de CO_2 .

A concentração em percentagem de uma mistura gasosa é uma relação entre volumes, ou seja, a $\%C_2$ é igual ao volume ocupado pelo gás dióxido de carbono para 100 litros da mistura gasosa.

$$\% C_2 = V_1 \quad (2)$$

V_1 : volume ocupado pelo gás dióxido de carbono em 100 litros da mistura gasosa (L).

Para uma coleta de amostra, temos um volume total amostrado de :

$$V_T = 0.t \quad (3)$$

V_T : volume total amostrado da mistura (L)

Q : vazão de coleta da mistura amostrada (L/min.)

t : duração da coleta de amostra (min.)

Para sabermos qual o volume do gás dióxido de carbono no volume total amostrado temos:

$$V_1 \quad 100 \text{ L}$$

$$V_2 \quad V_T \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

V_2 : volume do gás dióxido de carbono no volume total amostrado (L)

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot V_T \cdot 10^{-3}}{100} \quad (4)$$

substituindo 3 em 4

$$V_2 = \frac{Q \cdot t \cdot V_1}{100} \quad (5)$$

Aplicando-se a equação dos gases ideais temos o numero de moles de dióxido de carbono absorvido na solução de hidróxido de sódio:

$$P.V_2 = n_{CO_2} . R.T \quad (6)$$

substituindo 5 em 6

$$\frac{P.V_1.D.t}{100} = n_{CO_2} . R.T \quad (7)$$

$$n_{CO_2} = \frac{P.V_1.V_T}{100.R.T} \quad (8)$$

P : Pressão atmosférica no local amostrado

T : temperatura no local amostrado

R : constante dos gases ideais

Como já vimos, o dióxido de carbono reage com o hidróxido formando carbonato:

Ao efetuarmos a titulação da solução absorvedora, estamos titulando o hidróxido que restou. E, temos que, a variação de volume da solução titulante da amostra e do branco no ponto de equivalência do lado básico ($V_{e.b.b-a}$), é o volume que reagiu com o dióxido de carbono. Portanto podemos então calcular esta variação.

$$n_{OH^-} = M_{H^+} \cdot V_{e.b.b-a} \quad (9)$$

n_{OH^-} : número de moles de hidróxido que reagiram com o dióxido de carbono.

M_{H^+} : molaridade do ácido titulante.

Como 1 mol de ion hidróxido reage com 2 moles de dióxido de carbono temos:

$$n_{OH^-} = 2n_{CO_2} \quad (10)$$

substituindo 9 em 10

$$M_{H^+} \cdot V_{e.b.b-a} = 2 n_{CO_2} \quad (11)$$

vem :

$$V_{\text{e.b.b-a}} = 2 n_{\text{co}_2} / M_{\text{H}^+} \quad (12)$$

Como nós só titulamos uma alíquota de 25,00 mL de um volume da solução absorvedora de 50,00 mL temos:

$$V_{\text{e.b.b-a}} = n_{\text{co}_2} / M_{\text{H}^+} \quad (13)$$

Substituindo 8 em 13

$$V_{\text{e.b.b-a}} = \frac{P.V_{\text{a}}.O.t}{100.R.T.M_{\text{H}^+}} \quad (14)$$

Para nossos experimentos

$$P = 0,92 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm.L/K}$$

$$V_{\text{e.b.b-a}} = \frac{0,112.V_{\text{a}}.O.t}{T.M_{\text{H}^+}} \quad (15)$$

III.2.2.8 - Dados Experimentais e Discussão dos Resultados

Foram efetuadas várias experiências com frascos lavadores com diversas modificações para se achar um método mais eficiente de coleta de amostra, resumidas na tabela 13, e exemplificada no gráfico 12.

O primeiro experimento foi composto por um frasco lavador de 125 ml com ponta em bola perfurada acoplado a uma bomba misturadora que empurrava a mistura gasosa de dióxido de carbono para a solução absorvedora de íons hidróxido ($10^{-2}M$). O gás amostrado continha 372 ppm de dióxido de carbono e a concentração de carbonato na solução era de $8,6 \cdot 10^{-4}M$. O resultado obtido foi surpreendente já que muitos artigos, discutem a baixa eficiência de coleta do dióxido de carbono, devido à velocidade de reação. O erro de diluição do gás, de coleta e análise variou entre 0 a 4,9% , tabela 13.

Experi- ência	Observações	$\% \text{Ca}$ 10^{-2} (V_1)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo amo- strado (min.)	Vazão (mL/min)	$V_{0,0,0,0}$ (mL)	$V_{0,0,0,0}$ (mL)	$V_{0,0,0,0}$ Experim. (mL)	$V_{0,0,0,0}$ Calc. (mL)	% erro
1	frasco lavador com ponta em bola perfurada ⁽¹⁾	3,72	23,9	60	51,2	2,47 2,47 2,47	2,06 2,08 2,08	0,41 0,39 0,39	0,41 0,41 0,41	- - 4,9 - 4,9
2	frasco lavador com ponta em bola perfurada e bolinhas de ebulição ⁽²⁾	3,72	21,9	30	77,3	2,43 2,46 2,46	2,22 2,26 2,22	0,21 0,20 0,24	0,31 0,31 0,32	- 32 - 36 - 23
3	frasco lavador com ponta em vidro sinterizado ^(3,2)	3,72	21,4	60	48,9	2,45 2,54 2,54 2,54	2,08 2,23 2,18 2,26	0,37 0,31 0,36 0,28	0,40 0,40 0,40 0,40	- 7,5 - 23 - 10 - 30
4	frasco lavador com ponta em vidro sinterizado ^(4,2)	3,72	25,8	60	48,5	2,51 2,55	2,21 2,22	0,30 0,33	0,39 0,39	- 23 - 15

Tabela 13 - Coleta de amostra em frascos lavadores com bomba misturadora e microcompressor. Solução absorvedora de hidróxido de sódio (0,8.10⁻²M), acerto de força iônica com NaCl (1,0M), titulado com HCl (1,040.10⁻¹M).

- ⁽¹⁾ coleta de amostra com bomba misturadora.
⁽²⁾ coleta de amostra por sucção com orifício crítico em microcompressor.
⁽³⁾ adicionado sal de BaCl₂; medidas pouco estáveis.
⁽⁴⁾ adicionado solução de BaCl₂; medidas pouco estáveis.

Gráfico 12 - Coleta de amostra com seringa hipodérmica e absorção em íons hidróxido em frascos fechados.

Volume amostrado: 14,78 mL; $[H^+] = 5,200 \cdot 10^{-3} M$;
 $[OH^-] = 4,0 \cdot 10^{-4} M$; $[CO_2] = 2020 ppm$.

Acerto de força iônica a 1,0M de NaCl na solução final

O segundo experimento utilizou o mesmo frasco lavador mas a absorção de dióxido de carbono foi efetuado por sucção por um microcompressor e as vazões foram mantidas por um orifício crítico (agulha hipodérmica) e para melhorar a eficiência de coleta foram colocadas bolinhas de ebulição de vidro, para que se aumentasse o percurso das bolhas no seio da solução absorvedora. A vazão de sucção da mistura gasosa foi aumentada para $77,3 \pm 0,4$ ml/min. O erro percentual encontrado se situou entre 23 a 36%, tabela 13.

Para o terceiro experimento foram efetuadas algumas modificações para se melhorar ainda mais a eficiência de coleta:

- no frasco lavador de 125 mL foi colocado uma ponta de vidro sinterizado para diminuir as bolhas que penetram no seio da solução absorvedora e aumentar o contato superficial do gás / solução.

Foi novamente diminuída a vazão de sucção de 77,3 ml/min. para 48,9 ml/min.

- Foi adicionado à solução absorvedora, uma certa massa de BaCl_2 para aumentar a velocidade de absorção pelo deslocamento do equilíbrio abaixo:

+

O erro percentual encontrado situou-se entre 7,5 a 30%. A flutuação das medidas potenciométricas foram muito grandes; por isso, foi realizada uma quarta experiência em que em vez de uma massa de BaCl_2 foi adicionado uma solução deste sal, pois imaginou-se que o sal não tinha se dissolvido completamente na experiência anterior. O erro percentual encontrado situou-se entre 15 e 23%.

Utilizando-se frascos lavadores, o menor erro percentual encontrado foi o do primeiro experimento, onde a bomba amostradora era a própria bomba misturadora que "empurrava" o gás pela solução absorvedora, enquanto que nos outros experimentos que utilizavam o microcompressor e os orifícios críticos o erro foi muito grande com pouca repetibilidade.

III.3.1 - COLETA DE AMOSTRA COM SERINGA HIPODERMICA E ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO DE IONS HIDRÓXIDO EM FRASCOS FECHADOS

III.3.1.1 - Introdução

Recipientes rígidos despressurizados contendo uma solução absorvedora podem ser utilizados para a coleta de amostras diretamente do meio ambiente. A solução

posteriormente deve ser analisada pelo método mais conveniente (41).

Em nosso experimento foram utilizados frascos de polietileno contendo a solução absorvedora de NaOH; estes possuem uma certa flexibilidade, pois quando despressurizados por uma seringa, se deformam levemente em função da pressão externa. A seguir, foi efetuada uma injeção da mistura gasosa, que continha CO_2 , borbulhando o gás na solução absorvedora, seguido de uma agitação rigorosa (barra magnética), para garantir que todo o CO_2 injetado fosse absorvido.

III.3.1.2 - Material e Vidraria

- frascos de polietileno de 80 mL
- bureta de pistão de 5 mL
- caixa de isopor
- eletrodo de vidro combinado (KCl 3,0M)
- balões volumétricos de 100,200,250 mL
- pHmetro, B 375 - micronal
- agitador magnético
- barra magnética de teflon[®]
- pipetas de 1,5,20 mL
- saco de polietileno de aproximadamente 10 L
- seringa hipodérmica de vidro de 50 mL
- seringa hipodérmica de plástico de 20 mL

- agulhas hipodérmicas
- medidor de vazão de "bolha de sabão" de 100 mL
- medidor de volume "dry meter test"
- cronômetro

III.3.1.3 - Soluções e Gases

- Solução de hidróxido de sódio aproximadamente $10^{-1}M$ (estoque).
- Solução de ácido clorídrico $0,9700 \cdot 10^{-1}M$, padronizado com carbonato de sódio (53).
- Solução de cloreto de sódio 5,0M.
- Padrões para calibração de pH de hidrogenoftalato 0,05M, pH 4,01 (25°C), e de Borax 0,01M, pH 9,18 (25°C).
- gás nitrogênio R.
- gás CO_2 , 4,7 0,1%, balanceado em nitrogênio R.

III.3.1.4 - Preparação do Gás Padrão

Uma outra maneira de efetuar diluição de gases de calibração foi realizado segundo a figura 21.

Figura 21 - Diluição do Gás de
Calibração.

Enquanto se está inflando o saco de polietileno com nitrogênio, sendo o seu volume medido por um "dry meter test" (calibrado com um medidor de volume de bolha de sabão), é injetado, com uma seringa de vidro, um volume de 45,0 mL na mistura de dióxido de carbono 4,7 0,1% balanceado em nitrogênio.

A seringa de vidro foi aferida para este volume injetado e o saco de polietileno preenchido e esvaziado várias vezes para se ter certeza de que está livre de contaminantes (purga).

III.3.1.5 - Preparação da solução absorvedora

Foram preparadas concentrações conhecidas de solução hidróxido de sódio, a partir de uma solução estoque de 10^{-4} M.

III.3.1.6 - Coleta de Amostra e Análise do Dióxido de Carbono

Foi colocado em um frasco de polietileno de 80 mL de volume, uma barra magnética e sob uma atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 20,00 mL de NaOH de concentração conhecida, o recipiente foi fechado com uma rolha de borracha.

Com uma seringa de plástico foram retirados 14,71 mL de N_2 que se encontram no frasco de polietileno acima da solução de NaOH; a seguir são introduzidos, borbulhando, com a mesma seringa, 14,71 mL de uma mistura de dióxido de carbono e nitrogênio preparada num saco de polietileno. A retirada de nitrogênio e a injeção da mistura são efetuadas através da tampa de borracha (a agulha atravessa a tampa de borracha). Para maior eficiência de absorção e maior contato da solução com o gás que não foi absorvido pelo borbulhamento direto, é efetuada uma agitação vigorosa durante 20 a 30 minutos, pela ação da barra magnética. A seguir, é acertada a força iônica da solução com NaCl a 1M na solução final, e titula-se com uma solução de HCl de concentração conhecida. Também é titulada um volume idêntico de solução de NaOH nas mesmas condições, sem se borbulhar a mistura de dióxido de carbono ou seja, o branco.

III.3.1.7 - Cálculos

A partir de uma mistura de calibração de concentração conhecida balanceada em N_2 , é efetuada uma diluição com N_2 em um saco de polietileno.

temos:

$$\% C_2 = \frac{V_m \cdot \% C_1}{V_m + V_N} \quad (16) \quad \text{onde}$$

$\% C_1$: concentração, em percentagem, do dióxido de carbono na mistura gasosa de calibração (4,7 0,1%).

V_m : volume da mistura de dióxido de carbono de calibração em L.

V_N : volume do gás nitrogênio utilizado na diluição em L.

$\% C_2$: concentração em percentagem do dióxido de carbono na mistura gasosa após diluição em saco de polietileno.

A concentração em percentagem de uma mistura gasosa é uma relação entre volumes ou seja, a $\% C_2$ é igual ao volume de dióxido de carbono (L) para 100 litros da mistura gasosa.

$$\%C_2 = V_1 \quad (17)$$

V_1 : volume ocupado pelo gás dióxido de carbono em 100 litros da mistura gasosa (L).

Para uma coleta de amostra de 14,71 mL temos um volume de gás dióxido de carbono em um volume total amostrado de:

$$\begin{array}{ll} V_1 & 100 \text{ (L)} \\ V_2 & 14,7 \cdot 10^{-3} \text{ (L)} \end{array}$$

V_2 : volume do gás dióxido de carbono em $14,71 \cdot 10^{-3}$ litros da mistura amostrada (L).

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot 14,71 \cdot 10^{-3}}{100} \quad (18)$$

e como:

$$V_1 = \% C_2 \quad (19)$$

Substituindo 19 em 18.

$$V_2 = \frac{\% C_2 \cdot 14,71 \cdot 10^{-3}}{100} \quad (20)$$

Aplicando-se a equação dos gases ideais temos o número de moles do dióxido de carbono absorvido na solução de hidróxido de sódio.

$$P \cdot V_2 = n_{CO_2} \cdot R \cdot T \quad (21)$$

Substituindo 20 em 21.

$$\frac{P \cdot 14,71 \cdot 10^{-3} \cdot \% C_2}{100} = n_{CO_2} \cdot R \cdot T \quad (22)$$

$$n_{CO_2} = \frac{P \cdot 14,71 \cdot 10^{-3} \cdot \% C_2}{100 \cdot R \cdot T} \quad (23)$$

P : pressão atmosférica no local amostrado

R : constante dos gases ideais.

T : temperatura no local amostrado em K.

Ao efetuarmos a titulação da solução absorvedora, após absorção do dióxido de carbono, estamos titulando os íons hidróxido que restaram. A variação do volume da solução titulante da amostra e do branco do lado básico no ponto de equivalência ($V_{e.b.m-b}$) vem a ser o volume de hidróxido

que reagiu com o dióxido de carbono. Portanto, podemos calcular esta variação esperada.

$$n_{OH^-} = M_{H^+} \cdot V_{e.b., a-b} \quad (24)$$

n_{OH^-} : no. de moles de ions hidróxido que reagiu com o dióxido de carbono.

M_{H^+} : molaridade do ácido titulante .

Como um mol de ions hidróxido reage com dois moles de dióxido de carbono segundo a equação:

temos:

$$n_{OH^-} = 2n_{CO_2} \quad (25)$$

substituindo 25 em 24

$$M_{H^+} \cdot V_{e.b., b-a} = 2 n_{CO_2} \quad (26)$$

$$V_{e.b., b-a} = 2 n_{CO_2} / M_{H^+} \quad (27)$$

substituindo 22 em 27.

$$V_{\text{exp. b-a}} = \frac{2.P.14,71.10^{-3}. \% C_2}{100.R.T.M_{H_2}} \quad (28)$$

Para nossos experimentos

$$P = 0,92 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm.L/K}$$

$$V_{\text{exp. b-a}} = \frac{3,30.10^{-3}. \% C_2}{T.M_{H_2}} \quad (29)$$

III.3.1.8 - Dados Experimentais e Discussão dos Resultados

Foram efetuados dois tipos de experimentos com concentrações diferentes da solução absorvedora de NaOH, e da mistura gasosa como pode ser visto na tabela 14. As concentrações de OH^- são de 0,8 e $4,0.10^{-4}\text{M}$ e de CO_2 são de 381 e 2020ppm.

Os experimentos tiveram uma percentagem de erro entre 0 à 25,0%, com uma média de -6,7%; as variações foram grandes, mais isto é inerente a metodologia, já que a coleta

e a diluição são efetuadas manualmente, portanto, dependendo da prática de trabalho do operador. O erro encontrado também foi uma somatoria de erros: erro de calibração do gás ($4,7 \pm 0,1\%$); erro de diluição; erro de coleta de amostra e erro da análise propriamente dita.

t °C	volume amostrado mL	[NaCl] M	[H ⁺] .10 ⁻³ M	[OH ⁻] .10 ⁻⁴ M	%CO ₂ .10 ⁻²	V _{o.b.a.} mL	V _{o.b.a.} mL	V _{o.b.a.} Exprim. mL	V _{o.b.a.} Calc. mL	% erro
24,1	14,78	1,0	1,040	0,8	3,81	1,51 1,62	1,89 1,98	0,38 0,36	0,41 0,41	- 7,3 -12,2
26,8	14,78	1,0	5,200	4,0	20,20	1,60	2,10	0,50	0,43	+16,3
24,0	14,78	1,0	1,040	0,8	4,65	1,35 1,35 1,46	1,80 1,78 1,78	0,45 0,47 0,42	0,50 0,50 0,50	-10,0 - 6,0 -16,0
26,0	14,78	1,0	5,200	4,0	20,20	1,64 1,59 1,49 1,45	2,06 1,98 1,91 1,91	0,42 0,39 0,42 0,46	0,43 0,43 0,43 0,43	- 2,3 - 9,3 - 2,3 + 7,0
23,3	14,78	1,0	0,9700	0,8	4,19	1,41 1,47 1,43	1,86 1,85 1,99	0,45 0,36 0,56	0,48 0,48 0,48	- 6,3 -25,0 +16,7
22,0	14,78	1,0	0,9700	0,8	4,19	1,44	1,86	0,42	0,48	-12,5
20,0	14,78	1,0	0,9700	0,8	4,19	1,31 1,31 1,33	1,72 1,77 1,77	0,41 0,46 0,44	0,49 0,49 0,49	-16,3 - 6,1 -10,2
25,0	14,78	1,0	0,9700	0,8	4,19	1,27 1,29 1,30 1,27	1,77 1,71 1,71 1,71	0,50 0,42 0,41 0,44	0,48 0,48 0,48 0,48	+ 4,0 -12,5 -14,6 - 8,3
18,5	14,78	1,0	0,9700	0,8	4,19	1,19 1,14	1,61 1,63	0,42 0,49	0,49 0,49	-14,3 -

Tabela 14- Experiências de coleta de amostra com seringa hipodérmica e absorção em íons hidróxido em frascos fechados.

IV - CONCLUSÕES FINAIS

Com relação a coleta de amostras, o método dos frascos lavadores, com bolinha de ebulição apresentou uma precisão menor do que com a bomba misturadora (esta certa de 5%). O uso de frascos lavadores com ponta de vidro sinterizado também apresentou uma baixa precisão, mesmo com a adição de BaCl_2 .

O uso de seringa com coleta manual, apesar de mostrar uma menor precisão do que a bomba misturadora, é uma alternativa simples e rápida para o processo. O inconveniente contornável é a necessidade de treinamento do operador. A vantagem do uso do frasco de plástico com solução absorvedora é a praticidade de se levar a campo o sistema e realizar coletas de amostra com seringa, efetuando-se medidas instantâneas. Se houver necessidade de medidas integradas pelo tempo, pode-se realizar uma coleta com bomba de baixa vazão para um saco de amostragem e injetar-se na solução em laboratório.

Outra alternativa para medidas de coletas integradas pelo tempo é a utilização de bombas misturadoras como bomba de injeção das amostras em frascos lavadores com solução absorvedora.

Através dos estudos efetuados, pela coleta de CO_2 (em torno de 300 a 400ppm), recomenda-se o uso de frascos plásticos e injeção com uma concentração de NaOH em torno de 10^{-4}M ($5,0 \cdot 10^{-4}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$). Utilizando-se frascos lavadores

e bomba misturadora, para uma coleta de 60 minutos e uma vazão de amostragem em torno de 50 mL, torna-se necessário uma concentração de solução absorvedora de cerca de $10^{-2}M$.

Outras concentrações de misturas gasosas de CO_2 podem ser utilizadas desde que se modifiquem as concentrações de NaOH da solução absorvedora e também o volume total amostrado.

O limite de detecção está relacionado com a concentração absorvedora e com a concentração de CO_2 absorvida. Portanto, para se ter uma melhor precisão e exatidão do método analítico é necessário que se trabalhe com uma variação do volume da solução titulante no ponto de equivalência, do branco e da amostra em torno de 0,40 mL, desde que não se atinja a relação de OH^- e CO_3^{2-} , em que o carbonato interfere na titulação do OH^- que restou (hidrólise dos íons carbonato).

Existe também a necessidade de se conhecer bem a constituição do ar contaminado amostrado, já que gases ácidos interfeririam no método. Para análise de ar atmosférico, a presença de NO_x e SO_2 é comum, mas normalmente a concentração destes é da ordem de milhares de vezes menor que a do CO_2 . Para análises de ar contaminado em ambiente de trabalho, onde talvez possam ser encontrados gases ácidos (NO_x e SO_2), em concentrações que possivelmente interfeririam na análise, será necessária efetuar-se estudos de eliminação destes interferentes como a utilização, por exemplo, de frascos lavadores de H_2O_2 em meio ácido.

O método gráfico utilizado, mostrou-se de extrema importância já que para as concentrações de OH^- utilizadas nos frascos de plástico, em torno de 10^{-4}M , dificilmente poderia ser analisado pelo método clássico das derivadas. Além disso, este método também reduz o tempo de análise, já que não é necessário se atingir o ponto final de equivalência (20 min).

V - RESUMO

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de metodologia simples e de baixo custo para determinação de gás carbônico da atmosfera.

O CO_2 é absorvido em solução aquosa de NaOH , 10^{-4}M e, a solução resultante é adicionado NaCl para concentração final de $1,0\text{M}$. A seguir, titula-se com ácido clorídrico 10^{-3}M , potenciometricamente. A fim de se evitar interferência de íons carbonato possivelmente existentes na solução original de NaOH . Uma alíquota desta é titulada previamente antes da absorção de CO_2 , constituindo o "branco". A solução de hidróxido de sódio e carbonato é titulada a seguir e, considera-se a diferença do volume no ponto final da solução do branco e da amostra; a avaliação é efetuada segundo Gran II, estudado por Pressinotti (9).

Foram efetuados estudos experimentais de introdução do gás carbônico em solução de hidróxido de sódio. Estudaram-se os métodos com o uso de :

- a - com o uso de bomba misturadora
- b - com o uso de frascos lavadores
- c - com o uso de injeção com seringa em frasco plástico

Esta última mostrou ser simples e rápida para o processo.

VI - ABSTRACT

This work deals with the development of a simple and low cost methodology for the determination of carbonic gas in the atmosphere.

The CO_2 is absorbed in aqueous solution of NaOH 10^{-4}M and, to the resulting solution, NaCl is added to a concentration of 1.0M and the potentiometric titration is done with HCl 10^{-3}M solution. To avoid the interference of carbonate ions in the original NaOH solution, an aliquot of the NaOH solution is previously titrated just before the absorption of CO_2 ; this previous titration is the "blank". The final solution of NaOH and carbonate ions is titrated and one measures the difference of the volume at the end point of the "blank" and the sample itself. The evaluation is made by Gran II method according to Pressinotti (9).

Studies about introduction of CO_2 in the solution of NaOH were made. The following methods were studied:

- a - by mixer bomb;
- b - by the cylindrical vessel bubble absorber;
- c - by the use of syringe injection.

This last one showed to be extremaly simple and of low cost.

VII - ANEXOS

Tabelas das Experiências

1.1; 1.2; 1.3; 1.4

2.0; 2.1; 2.2; 2.3; 2.4

3.0; 3.1; 3.2; 3.3

VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	11,668	4,656	11,675	4,732
0,100	11,598	3,979	11,653	4,516
0,200	11,575	3,788	11,629	4,290
0,300	11,551	3,599	11,504	4,066
0,400	11,525	3,403	11,578	3,845
0,500	11,498	3,211	11,550	3,619
0,600	11,469	3,015	11,519	3,383
0,700	11,435	2,735	11,486	3,148
0,800	11,402	2,604	11,451	2,915
0,900	11,364	2,395	11,411	2,669
1,000	11,323	2,188	11,368	2,427
1,100	11,278	1,980	11,321	2,186
1,200	11,226	1,763	11,266	1,934
1,300	11,170	1,556	11,206	1,691
1,400	11,102	1,336	11,135	1,441
1,500	11,025	1,123	11,051	1,1927
1,600	10,928	0,9014	10,944	0,9353
1,700	10,810	0,6896	10,801	0,6754
1,800	10,655	0,4844	10,593	0,4199
1,900	10,433	0,2916	10,186	0,1651
2,000	10,132	0,1464	-	F'g
2,100	9,806	0,0694	3,397	-
2,200	9,409	0,0333	3,093	0,0878
2,300	9,165	0,0160	2,914	1,331
2,400	8,646	-	2,786	1,794
2,500	-	-	2,691	2,241
2,600	-	F'g	2,613	2,691
2,700	-	-	2,546	3,152
2,800	5,674	-	2,490	3,598
2,900	5,082	0,0924	2,441	4,043
3,000	3,688	0,2297	2,398	4,479
3,100	3,204	0,7027	2,358	4,929
3,200	2,983	1,173	2,321	5,387
3,300	2,838	1,644	2,289	5,819
3,400	2,729	2,120	2,259	6,257
3,500	2,645	2,582	2,231	6,697
3,600	2,572	3,065	2,205	7,136
3,700	2,512	3,531	2,181	7,567
3,800	2,461	3,985	2,159	7,988
3,900	2,414	4,456	2,138	8,413
4,000	2,371	4,937	2,118	8,840
4,100	2,334	5,395	-	-
4,200	2,300	5,854	-	-
4,300	2,269	6,309	-	-
4,400	2,241	6,752	-	-
4,500	2,215	7,193	-	-
4,600	2,189	7,662	-	-
4,700	2,166	8,106	-	-
4,800	2,145	8,536	-	-
4,900	2,124	8,989	-	-
5,000	2,105	9,423	-	-

$$Fg = 10^{pH+11} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{pH-3} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 1.1

Branco

[OH⁻] = 0,8.10⁻²M[OH⁻] = 0,8.10⁻²M[H⁺] = 0,9700.10⁻¹M[H⁺] = 0,9700.10⁻¹M[CO₃²⁻] = 2,110.10⁻³M

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 1.2			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	11,776	5,970	11,780	6,006
0,200	11,740	5,539	11,742	5,565
0,400	11,699	5,080	11,701	5,104
0,600	11,652	4,595	11,653	4,606
0,800	11,600	4,108	11,600	4,108
1,000	11,540	3,606	11,538	3,589
1,200	11,470	3,093	11,468	3,079
1,400	11,386	2,568	11,383	2,551
1,600	11,281	2,032	11,277	2,019
1,800	11,145	1,497	11,137	1,470
2,000	10,951	0,9648	10,936	0,9320
2,200	10,602	0,4351	10,548	0,3843
2,400	9,781	0,0066	9,403	0,2772
2,600	-	-	-	F'g
2,700	-	F'g	3,675	0,2342
2,800	5,300	0,0056	3,248	0,6282
2,900	3,734	0,2059	3,038	1,023
3,000	3,287	0,5784	2,900	1,410
3,100	3,067	1,311	2,792	1,815
3,200	2,918	1,362	2,708	2,210
3,300	2,810	1,753	2,635	2,624
3,400	2,725	2,140	2,578	3,002
3,500	2,655	2,523	2,526	3,396
3,600	2,594	2,914	2,478	3,806
3,700	2,541	3,303	2,439	4,178
3,800	2,495	3,685	2,401	4,576
3,900	2,455	4,055	2,367	4,965
4,000	2,417	4,441	2,336	5,351

$$Fg = 10^{pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 1.2

Branco

$$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} M$$

$$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-2} M$$

$$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} M$$

$$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} M$$

$$[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} M$$

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 1.3			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	11,706	5,081	11,777	5,984
0,100	11,690	4,918	11,759	5,764
0,200	11,672	4,736	11,739	5,526
0,300	11,652	4,541	11,717	5,274
0,400	11,630	4,334	11,695	5,033
0,500	11,607	4,126	11,672	4,792
0,600	11,582	3,911	11,647	4,542
0,700	11,557	3,706	11,620	4,285
0,800	11,529	3,488	11,592	4,033
0,900	11,500	3,276	11,562	3,778
1,000	11,468	3,055	11,529	3,515
1,100	11,433	2,823	11,494	3,256
1,200	11,396	2,608	11,455	2,987
1,300	11,355	2,382	11,413	2,722
1,400	11,308	2,146	11,367	2,458
1,500	11,258	1,920	11,314	2,1847
1,600	11,200	1,686	11,255	1,9137
1,700	11,132	1,447	11,186	1,638
1,800	11,055	1,216	11,105	1,365
1,900	10,957	0,9745	11,002	1,080
2,000	10,835	0,7386	10,877	0,8136
2,100	10,658	0,4932	10,686	0,5260
2,200	10,370	0,2550	10,348	0,2424
2,300	9,638	0,0496	-	F'g
2,400	-	F'g	3,593	0,2797
2,500	3,516	0,3352	3,180	0,7267
2,600	3,124	0,8297	2,970	1,182
2,700	2,923	1,342	2,832	1,631
2,800	2,786	1,820	2,726	2,089
2,900	2,684	2,310	2,642	2,544
3,000	2,602	2,800	2,570	3,014
3,100	2,532	3,301	2,510	3,473
3,200	2,473	3,795	2,458	3,929
3,300	2,420	4,303	2,412	4,383
3,400	2,376	4,779	2,371	4,834
3,500	2,336	5,259	2,334	5,283
3,600	2,299	5,744	2,299	5,746
3,700	2,265	6,236	2,268	6,193
3,800	2,235	6,705	2,239	6,644
3,900	2,206	7,193	2,213	7,078
4,000	2,180	7,664	2,186	7,560

$$F_g = 10^{-pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{-pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 1.3

Branco

$$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-14} M$$

$$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-14} M$$

$$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} M$$

$$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-1} M$$

$$[CO_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-4} M$$

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 1.4			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	11,792	6,194	11,820	6,606
0,100	11,770	5,912	11,797	6,291
0,200	11,748	5,642	11,774	5,990
0,300	11,724	5,360	11,750	5,690
0,400	11,699	5,080	11,722	5,356
0,500	11,673	4,804	11,695	5,053
0,600	11,643	4,501	11,665	4,734
0,700	11,612	4,207	11,633	4,415
0,800	11,578	3,906	11,597	4,080
0,900	11,541	3,600	11,560	3,761
1,000	11,500	3,289	11,518	3,427
1,100	11,455	2,976	11,470	3,081
1,200	11,403	2,651	11,417	2,737
1,300	11,347	2,339	11,357	2,393
1,400	11,278	2,002	11,286	2,040
1,500	11,198	1,672	11,200	1,680
1,600	11,097	1,330	11,103	1,348
1,700	10,968	0,9921	10,970	0,9967
1,800	10,775	0,7386	10,776	0,6400
1,900	10,433	0,3970	10,397	0,2684
2,000	-	F'g	-	F'g
2,100	3,604	0,2698	3,465	3,715
2,200	3,179	0,7205	3,135	7,973
2,300	2,960	1,197	2,943	2,943
2,400	2,815	1,678	2,807	1,709
2,500	2,710	2,145	2,705	2,169
2,600	2,626	2,612	2,622	2,636
2,700	2,556	3,680	2,553	3,101
2,800	2,497	3,541	2,495	3,557
2,900	2,445	4,006	2,445	4,005
3,000	2,399	4,469	2,389	4,469
3,100	2,358	4,929	2,358	4,929
3,200	2,322	5,374	2,321	5,386
3,300	2,288	5,832	2,288	5,832
3,400	2,257	6,286	2,258	6,271
3,500	2,229	6,728	2,229	6,728
3,600	2,201	7,202	2,202	7,184
3,700	2,177	7,637	2,178	7,619
3,800	2,155	8,062	2,114	8,921
3,900	2,133	8,511	2,133	8,510
4,000	2,113	8,942	2,114	8,921

$$F_g = 10^{-\text{pH}+10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{-\text{pH}+4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 1.4

Branco

[OH⁻] = 0,8.10⁻²M[OH⁻] = 0,8.10⁻²M[H⁺] = 0,9700.10⁻¹M[H⁺] = 0,9700.10⁻¹M[CO₃²⁻] = 3,840.10⁻³M

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 2.0			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	10,663	4,603	10,668	4,656
0,100	10,644	4,423	-	-
0,200	10,623	4,231	10,628	4,280
0,300	10,601	4,038	-	-
0,400	10,577	3,836	10,584	3,899
0,500	10,552	3,636	-	-
0,600	10,526	3,438	10,532	3,486
0,700	10,499	3,243	-	-
0,800	10,471	3,053	10,475	3,081
0,900	10,441	2,860	-	-
1,000	10,408	2,661	10,409	2,667
1,100	10,374	2,470	-	-
1,200	10,337	2,277	10,330	2,241
1,300	10,298	2,089	-	-
1,400	10,256	1,904	10,236	1,818
1,500	10,213	1,731	-	-
1,600	10,164	1,552	10,116	1,390
1,700	10,111	1,380	-	-
1,800	10,056	1,220	9,960	0,9777
1,900	9,996	1,066	-	-
2,000	9,933	0,9256	9,735	0,5867
2,100	9,864	0,7926	-	-
2,200	9,790	0,6709	9,359	0,2487
2,300	9,714	0,5652	-	-
2,400	9,631	0,4686	-	F'g
2,500	9,543	0,3841	-	-
2,600	9,448	0,3097	5,631	0,0258
2,700	9,344	0,2446	-	-
2,800	9,230	0,1888	4,328	0,5225
2,900	9,103	0,1415	-	-
3,000	8,950	0,0998	3,950	1,257
3,100	8,745	0,0625	-	-
3,200	8,446	0,0315	3,748	2,015
3,300	7,804	0,0072	-	-
3,400	7,221	0,0019	3,613	2,769
3,500	6,970	-	-	-
3,600	6,783	-	3,512	3,519
3,700	6,582	-	-	-
3,800	6,379	-	3,428	4,300
3,900	6,189	-	-	-
4,000	6,018	F'g	3,361	5,052
4,100	5,857	-	-	-
4,200	5,690	-	3,303	5,814
4,300	5,516	-	-	-
4,400	5,508	0,0365	3,253	6,568
4,500	4,851	0,1663	-	-
4,600	4,482	0,3903	3,209	7,317
4,800	4,053	1,055	3,169	8,077
5,000	3,798	1,911	3,133	8,934
5,200	3,669	2,589	-	-
5,400	3,560	3,349	-	-
5,600	3,473	4,119	-	-
5,800	3,401	4,893	-	-
6,000	3,341	5,655	-	-

$$Fg = 10^{pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 2.0

Branco

[OH⁻] = 0,8.10⁻³M[OH⁻] = 0,8.10⁻³M[H⁺] = 0,9700.10⁻²M[H⁺] = 0,9700.10⁻²M[CO₃²⁻] = 3,840.10⁻⁴M

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 2.1			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	10,674	4,721	10,747	5,584
0,100	10,650	4,485	-	-
0,200	10,625	4,257	10,696	5,005
0,300	10,599	4,020	-	-
0,400	10,570	3,775	10,641	4,445
0,500	10,542	3,553	-	-
0,600	10,508	3,298	10,576	3,857
0,700	10,474	3,062	-	-
0,800	10,436	2,816	10,500	3,263
0,900	10,397	2,584	-	-
1,000	10,353	2,344	10,407	2,654
1,100	10,305	2,107	-	-
1,200	10,249	1,859	10,294	2,062
1,300	10,192	1,637	-	-
1,400	10,127	1,415	10,138	1,451
1,500	10,056	1,206	-	-
1,600	9,964	1,002	9,915	0,8748
1,700	9,885	0,8195	-	-
1,800	9,777	0,6415	9,536	0,3682
1,900	9,662	0,4930	-	-
2,000	9,529	0,3651	8,379	0,2584
2,100	-	-	-	-
2,200	9,193	0,1697	-	F'g
2,300	-	-	4,472	0,0368
2,400	8,572	0,0409	4,128	0,0814
2,500	-	-	-	-
2,600	-	-	3,807	0,1721
2,700	-	F'g	-	-
2,800	-	-	3,622	0,2655
2,900	-	-	-	-
3,000	5,542	0,0032	3,496	0,3574
3,100	-	-	-	-
3,200	4,553	0,0316	3,397	0,4521
3,300	-	-	-	-
3,400	3,995	0,1149	3,318	0,5462
3,600	3,747	0,2048	3,252	0,6403
3,800	3,586	0,2988	3,196	0,7335
4,000	3,474	0,3895	3,146	0,8288
4,200	3,385	0,4813	3,103	0,9213
4,400	3,312	0,5733	3,066	1,010
4,600	3,249	0,6673	3,031	1,112
4,800	3,195	0,7608	2,998	1,197
5,000	3,148	0,8535	2,970	1,285
5,100	3,121	0,9113	-	-
5,200	3,101	0,9573	-	-
5,300	3,082	1,003	-	-
5,400	3,064	1,049	-	-
5,500	3,047	1,095	-	-
5,600	3,030	1,142	-	-
5,700	3,014	1,189	-	-
5,800	2,999	1,235	-	-
5,900	2,985	1,279	-	-
6,000	2,970	1,329	-	-

$$Fg = 10^{pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}; F'g = 10^{pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 2.1

Branco

[OH⁻] = 0,8.10⁻³M[OH⁻] = 0,8.10⁻³M[H⁺] = 0,9700.10⁻²M[H⁺] = 0,9700.10⁻²M[CO₃²⁻] = 2,110.10⁻⁴M

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 2.2			Experiência 2.3		Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg	pH	Fg
0,000	10,701	5,023	10,658	4,550	10,637	4,335
0,100	10,677	4,772	10,633	4,313	10,616	4,147
0,200	10,653	4,534	10,609	4,097	10,593	3,949
0,300	10,627	4,287	10,582	3,865	10,568	3,743
0,400	10,599	4,035	10,554	3,638	10,539	3,515
0,500	10,569	3,781	10,523	3,401	10,509	3,293
0,600	10,536	3,518	10,491	3,172	10,476	3,064
0,700	10,501	3,258	10,455	2,931	10,440	2,831
0,800	10,463	2,997	10,417	2,696	10,402	2,604
0,900	10,421	2,731	10,374	2,451	10,361	2,379
1,000	10,376	2,472	10,328	2,213	10,315	2,148
1,100	10,325	2,207	10,276	1,971	10,263	1,913
1,200	10,269	1,947	10,221	1,743	10,205	1,680
1,300	10,204	1,683	10,155	1,503	10,140	1,452
1,400	10,130	1,425	10,078	1,264	10,065	1,227
1,500	10,046	1,178	9,990	1,036	9,977	1,005
1,600	9,939	0,9246	9,880	0,8071	9,867	0,7833
1,800	9,660	0,4900	9,582	0,4094	9,550	0,3804
2,000	9,168	0,1590	9,002	0,1085	8,853	0,0770
2,200	-	F'g	-	F'g	-	F'g
2,400	5,488	0,0356	4,742	0,0199	4,328	0,0515
2,600	4,260	0,0635	4,034	0,1021	3,897	0,1399
2,800	3,857	0,1546	3,770	0,1888	3,682	0,2313
3,000	3,654	0,2484	3,607	0,2768	3,539	0,3238
3,100	-	-	-	-	3,482	0,3705
3,200	3,519	0,3414	3,485	0,3692	3,433	0,4162
3,300	-	-	-	-	3,390	0,4612
3,400	3,416	0,4359	3,391	0,4617	3,351	0,5063
3,500	-	-	-	-	3,313	0,5545
3,600	3,334	0,5302	3,316	0,5526	3,279	0,6018
3,700	-	-	-	-	3,249	0,6471
3,800	3,267	0,6229	3,255	0,6404	3,221	0,6926
3,900	-	-	-	-	3,195	0,7378
4,000	3,208	0,7169	3,199	0,7336	3,170	0,7843
4,100	-	-	-	-	3,145	0,8336
4,200	3,158	0,8118	3,150	0,8269	3,123	0,8799
4,300	-	-	-	-	3,102	0,9267
4,400	3,114	0,9045	3,108	0,9171	3,082	0,9737
4,500	-	-	-	-	3,063	1,021
4,600	3,074	0,9985	3,071	1,005	3,046	1,065
4,700	-	-	-	-	3,029	1,112
4,800	3,039	1,090	3,038	1,092	3,013	1,157
4,900	-	-	-	-	2,997	1,204
5,000	3,006	1,184	3,004	1,189	2,983	1,248
5,100	2,989	1,235	2,990	1,232	-	-
5,200	2,975	1,280	1,976	1,277	-	-
5,300	2,961	1,326	2,963	1,320	-	-
5,400	2,948	1,371	2,950	1,364	-	-
5,500	2,935	1,417	2,938	1,407	-	-
5,600	2,923	1,461	2,926	1,451	-	-
5,700	2,911	1,507	2,915	1,493	-	-
5,800	2,900	1,551	2,904	1,537	-	-
5,900	2,889	1,596	2,893	1,581	-	-
6,000	2,878	1,663	2,883	1,623	-	-

.....

$$Fg = 10^{pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}; F'g = 10^{pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 2.2

Experiência 2.3

Branco

[OH⁻] = 0,8.10⁻³M

[OH⁻] = 0,8.10⁻³M

[OH⁻] = 0,8.10⁻³M

[H⁺] = 0,9700.10⁻²M

[H⁺] = 0,9700.10⁻²M

[H⁺] = 0,9700.10⁻²M

[CO₃²⁻] = 3,840.10⁻³M

[CO₃²⁻] = 2,110.10⁻³M

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 2.4

Branco

VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	10,573	3,777	10,623	4,198
0,100	10,549	3,554	10,598	3,979
0,200	10,525	3,376	10,572	3,762
0,300	10,499	3,193	10,545	3,600
0,400	10,471	3,005	10,515	3,326
0,500	10,441	2,816	10,484	3,109
0,600	10,406	2,608	10,449	2,879
0,700	10,372	2,421	10,413	2,661
0,800	10,333	2,221	10,373	2,436
0,900	10,291	2,022	10,328	2,205
1,000	10,243	1,820	10,280	1,982
1,100	10,190	1,617	10,223	1,745
1,200	10,130	1,414	10,161	1,518
1,300	10,062	1,213	10,090	1,294
1,400	9,981	1,011	10,005	1,068
1,500	9,886	0,8153	9,903	0,8517
1,600	9,767	0,6222	9,779	0,6397
1,800	9,411	0,2762	9,406	0,2730
2,000	8,458	0,0310	-	F'g
2,200	-	F'g	5,429	0,0405
2,400	4,190	0,0708	4,149	0,0778
2,600	3,819	0,1675	3,805	0,1730
2,800	3,624	0,2643	3,614	0,2705
3,000	3,487	0,3649	3,484	0,3675
3,100	3,435	0,4128	3,428	0,4195
3,200	3,384	0,4659	3,378	0,4724
3,300	3,337	0,5210	3,336	0,5222
3,400	3,299	0,5707	3,298	0,5720
3,500	3,261	0,6250	3,264	0,6207
3,600	3,229	0,6752	3,232	0,6705
3,700	3,200	0,7243	3,201	0,7243
3,800	3,172	0,7753	3,173	0,7735
3,900	3,147	0,8241	3,148	0,8222
4,000	3,123	0,8739	3,124	0,8719
4,100	3,100	0,9246	3,099	0,9267
4,200	3,078	0,9760	3,076	0,9782
4,300	3,059	1,023	3,057	1,028
4,400	3,040	1,073	3,038	1,077
4,500	3,022	1,122	3,020	1,127
4,600	3,005	1,170	3,003	1,176
4,700	2,989	1,218	2,986	1,227
4,800	2,973	1,268	2,970	1,277
4,900	2,958	1,317	2,956	1,324
5,000	2,944	1,366	2,940	1,378

$$Fg = 10^{pH-10} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{pH-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 2.4

Branco

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$
 $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} M$
 $[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} M$

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-3} M$
 $[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-2} M$

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 3.0			Experiência 3.1		Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg	pH	Fg
0,000	9,442	2,767	9,398	2,500	9,383	2,415
0,050	9,431	2,703	9,384	2,426	9,365	2,322
0,100	9,418	2,629	9,369	2,349	9,348	2,237
0,150	9,406	2,562	-	-	9,329	2,146
0,200	9,393	2,492	9,337	2,190	9,321	2,063
0,250	9,379	2,417	9,322	2,120	9,291	1,974
0,300	9,366	2,351	9,305	2,043	9,272	1,893
0,350	9,351	2,275	9,288	1,968	9,251	1,807
0,400	9,338	2,213	9,271	1,896	9,229	1,721
0,450	9,323	2,146	9,253	1,823	9,206	1,636
0,500	9,309	2,078	9,234	1,748	9,182	1,551
0,550	9,292	2,002	9,212	1,665	9,157	1,463
0,600	9,275	1,929	9,193	1,597	9,132	1,388
0,650	9,258	1,858	9,171	1,521	9,101	1,295
0,700	9,241	1,791	9,150	1,452	9,073	1,216
0,750	9,223	1,721	9,127	1,380	9,041	1,132
0,800	9,204	1,651	9,103	1,308	9,003	1,309
0,850	9,186	1,587	9,077	1,235	8,968	0,9606
0,900	9,166	1,518	9,052	1,168	8,931	0,8838
0,950	9,145	1,449	9,023	1,094	8,887	0,8002
1,000	9,124	1,384	8,994	1,026	8,838	0,7162
1,100	9,079	1,252	8,932	0,8927	8,732	0,5632
1,200	9,028	1,118	8,860	0,7592	8,597	0,4134
1,300	8,976	0,9954	8,778	0,6310	8,402	0,2655
1,400	8,915	0,8683	8,682	0,5078	-	-
1,500	8,848	0,7470	8,560	0,3849	-	-
1,600	8,770	0,6265	8,403	0,2691	-	-
.		F'g		F'g		F'g
3,000	-	-	5,244	0,0639	4,480	0,3709
3,200	-	-	4,968	0,1214	4,385	0,4649
3,400	-	-	4,762	0,1965	4,312	0,5538
3,600	-	-	4,610	0,2808	4,248	0,6463
3,800	-	-	4,495	0,3685	4,194	0,7370
4,000	4,895	0,0147	4,403	0,4586	4,147	0,8269
4,200	4,720	0,2226	4,328	0,5488	4,104	0,9193
4,400	4,587	0,3044	4,263	0,6418	4,066	1,010
4,600	4,482	0,3903	4,209	0,7317	4,031	1,102
4,800	4,398	0,4767	4,161	0,8228	4,000	1,192
5,000	4,328	0,5639	4,115	0,9166	3,972	1,280
5,200	4,262	0,6608	4,077	1,012	3,941	1,384
5,400	4,211	0,7481	4,042	1,104	3,917	1,472
5,600	4,163	0,8410	4,011	1,193	3,894	1,562
5,800	4,121	0,9324	3,981	1,287	3,872	1,654
6,000	4,085	1,020	3,955	1,375	3,852	1,744
6,200	4,051	1,110	3,930	1,466	3,833	1,833
6,400	4,020	1,200	3,907	1,556	3,815	1,923
6,600	3,992	1,288	3,884	1,651	3,799	2,008
6,800	3,965	1,379	3,862	1,748	3,783	2,096
7,000	3,941	1,466	3,844	1,833	3,768	2,184
7,200	3,917	1,559	3,825	1,927	-	-
7,400	3,897	1,643	3,807	2,021	-	-
7,600	3,876	1,735	3,790	2,115	-	-
7,800	3,857	1,824	3,775	2,203	-	-
8,000	3,840	1,908	3,761	2,289	-	-
8,200	3,823	1,996	3,746	2,383	-	-
8,400	3,807	2,084	3,733	2,471	-	-
8,600	3,790	2,180	3,720	2,561	-	-
8,700	3,783	2,222	3,714	2,604	-	-
8,800	3,776	2,265	3,708	2,648	-	-
8,900	3,768	2,313	3,702	2,693	-	-
9,000	3,762	2,353	3,696	2,739	-	-
9,100	3,755	2,398	3,690	2,785	-	-
9,200	3,749	2,438	3,685	2,825	-	-
9,300	3,742	2,485	3,679	2,873	-	-
9,400	3,735	2,533	3,674	2,915	-	-
9,500	3,729	2,576	3,668	2,964	-	-
9,600	3,723	2,619	3,663	3,007	-	-
9,700	3,717	2,663	3,658	3,051	-	-
9,800	3,711	2,708	3,653	3,095	-	-
9,900	3,706	2,747	3,648	3,130	-	-

$$Fg = 10^{pH - pK_a} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}; F'g = 10^{pH - pK_a} \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

Experiência 3.0	Experiência 3.1	Branco
[OH ⁻] = 0,8.10 ⁻⁴ M	[OH ⁻] = 0,8.10 ⁻⁴ M	[OH ⁻] = 0,8.10 ⁻⁴ M
[H ⁺] = 0,9700.10 ⁻³ M	[H ⁺] = 0,9700.10 ⁻³ M	[H ⁺] = 0,9700.10 ⁻³ M
[CO ₃ ²⁻] = 3,840.10 ⁻³ M	[CO ₃ ²⁻] = 2,110.10 ⁻³ M	

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 3.2			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	9,239	1,734	9,215	1,641
0,050	9,222	1,671	9,197	1,577
0,100	9,205	1,610	9,178	1,513
0,150	9,186	1,540	9,154	1,434
0,200	9,165	1,474	9,136	1,379
0,250	9,143	1,404	9,110	1,301
0,300	9,123	1,343	9,092	1,251
0,350	9,093	1,256	9,065	1,178
0,400	9,072	1,199	9,037	1,106
0,450	9,050	1,142	9,016	1,056
0,500	9,020	1,068	8,984	0,9831
0,550	8,992	1,003	8,958	0,9278
0,600	8,958	0,9296	8,925	0,8616
0,650	8,931	0,8753	8,889	0,7946
0,700	8,887	0,7925	8,857	0,7396
0,750	8,858	0,7427	8,813	0,6696
0,800	8,818	0,6787	8,771	0,6091
0,850	8,780	0,6230	8,718	0,5402
0,900	8,723	0,5475	8,686	0,5026
0,950	8,670	0,4855	8,632	0,4448
1,000	8,627	0,4406	8,575	0,3909
.....				
		F'g		F'g
3,000	4,481	0,3700	4,437	0,4095
3,200	4,388	0,4617	4,350	0,5039
3,400	4,308	0,5590	4,279	0,5976
3,600	4,244	0,6830	4,222	0,6862
3,800	4,183	0,7559	4,169	0,7806
4,000	4,140	0,8404	4,123	0,8739
4,200	4,099	0,9300	4,076	0,9805
4,400	4,062	1,020	4,038	1,077
4,600	4,028	1,110	4,004	1,173
4,800	3,997	1,200	3,973	1,268
5,000	3,962	1,310	3,937	1,387
5,200	3,936	1,400	3,910	1,488
5,400	3,913	1,486	3,877	1,577
5,600	3,888	1,584	3,862	1,682
5,800	3,867	1,673	3,841	1,777
6,000	3,847	1,768	3,821	1,873
6,200	3,824	1,872	3,803	1,964
6,400	3,807	1,959	3,785	2,061
6,600	3,790	2,050	3,755	2,222
6,800	3,774	2,140	3,739	2,320
7,000	3,759	2,230	3,724	2,417
7,200	3,743	2,328	3,710	2,511
7,400	3,729	2,419	3,696	2,610
7,600	3,716	2,508	3,683	2,706
7,800	3,701	2,612	3,671	2,799
8,000	3,686	2,720	3,659	2,895
8,200	3,676	2,800	3,647	2,994
8,400	3,665	2,890	3,636	3,089
8,600	3,654	2,981	3,626	3,180
8,800	3,643	3,076	3,615	3,281
9,000	3,633	3,166	3,605	3,377
9,100	3,628	3,212	3,600	3,426
9,200	3,623	3,259	3,595	3,476
9,300	3,617	3,314	3,590	3,527
9,400	3,612	3,362	3,586	3,570
9,500	3,607	3,411	3,582	3,613
9,600	3,600	3,476	3,577	3,666
9,700	3,594	3,535	3,573	3,710
9,800	3,587	3,603	3,568	3,764
9,900	3,583	3,647	3,564	3,810

.....

$$Fg = 10^{-M+9} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{-M-4} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 3.2

Branco

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$

$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$

$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-3} M$

$[CO_3^{2-}] = 3,840 \cdot 10^{-4} M$

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

Experiência 3.3			Branco	
VOLUME	pH	Fg	pH	Fg
0,000	9,314	2,061	9,344	2,208
0,050	9,295	1,976	9,327	2,127
0,100	9,276	1,896	9,309	2,045
0,150	9,254	1,806	9,291	1,966
0,200	9,232	1,720	9,271	1,871
0,250	9,208	1,631	9,250	1,796
0,300	9,187	1,557	9,230	1,719
0,350	9,159	1,462	9,204	1,622
0,400	9,136	1,390	9,182	1,545
0,450	9,108	1,305	9,155	1,455
0,500	9,080	1,226	9,129	1,373
0,550	9,047	1,139	9,101	1,290
0,600	9,016	1,062	9,070	1,203
0,650	8,982	0,9843	-	-
0,700	8,945	0,9057	9,004	1,038
0,750	8,906	0,8295	8,968	0,9568
0,800	8,862	0,7511	8,929	0,8764
0,850	8,816	0,6769	8,865	0,7935
0,900	-	-	-	-
0,950	-	-	-	-
1,000	-	-	-	-
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
		F'g		F'g
3,000	4,603	0,2794	4,507	0,3485
3,100	4,545	0,3205	4,459	0,3915
3,200	4,496	0,3600	4,415	0,4338
3,300	4,450	0,4017	4,376	0,4763
3,400	4,410	0,4420	4,341	0,5181
3,500	4,371	0,4852	4,308	0,5609
3,600	4,338	0,5253	4,278	0,6032
3,700	4,307	0,5662	4,250	0,6456
3,800	4,278	0,6074	4,224	0,6878
3,900	4,250	0,6501	4,200	0,7294
4,000	4,225	0,6910	4,178	0,7700
4,100	4,199	0,7361	4,155	0,8146
4,200	4,176	0,7788	4,135	0,8559
4,300	4,155	0,8202	4,115	0,8994
4,400	4,135	0,8618	4,098	0,9384
4,500	4,116	0,9034	4,081	0,9792
4,600	4,097	0,9470	4,064	1,022
4,700	4,080	0,9881	4,048	1,064
4,800	4,064	1,029	4,033	1,105
4,900	4,048	1,071	4,019	1,145
5,000	4,029	1,122	4,003	1,192
5,100	4,015	1,163	3,989	1,235
5,200	4,001	1,205	3,977	1,274
5,300	3,987	1,249	3,965	1,314
5,400	3,975	1,288	3,953	1,355
5,500	3,963	1,328	3,942	1,394
5,600	3,951	1,370	3,931	1,435
5,700	3,939	1,413	3,920	1,476
5,800	3,928	1,454	3,910	1,516
5,900	3,917	1,496	3,900	1,556
6,000	3,907	1,536	3,890	1,597

.....

$$Fg = 10^{-pH} \cdot \frac{V+V_0}{V_0} ; F'g = 10^{-pH} \cdot \frac{V+V_0}{V_0}$$

Experiência 3.3

Branco

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$

$[OH^-] = 0,8 \cdot 10^{-4} M$

$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-9} M$

$[H^+] = 0,9700 \cdot 10^{-9} M$

$[CO_3^{2-}] = 2,110 \cdot 10^{-4} M$

Ajuste da força iônica a 1,0M em NaCl na solução final.

VIII - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Gran, G., Analyst, 77, 661 - 671, (1952).
- 2 - Gran, G., Acta Chem. Scand., 4, 559 - 577, (1950).
- 3 - Ingman, F.; Still, E., Talanta, 13, 1431 - 1442, (1966).
- 4 - MacCallun, C.; Midgley D., Anal. Chim. Acta, 65, 155
(1973).
- 5 - MacCallun, C.; Midgley D., Talanta, 21, 723 - 733
(1974).
- 6 - Ivaska, A., Talanta, 21, 1175 - 1181, (1974).
- 7 - Gran, G.; Johansson, A., Analyst, 100, 231 - 242, (1981).
- 8 - Godinho, O.E.S.; Aleixo, L.M., Anal. Biochim., 112, 323 -
328, (1981).
- 9 - Pressinotti, Q.S.H.C., Dissertação de Mestrado (1986).
- 10 - Williams, S.J., Fundamentals of Air Pollution, N.Y.
University, (1973).
- 11 - Abelson H.P., Science, 222, 25, (1983).
- 12 - Revelle, R., Scientific American, 242, 33 - 42, (1982).
- 13 - Ellsaessaer, H.W., Atmospheric Environment, 18, 431 -
439, (1984).
- 14 - Kerr, R.A., Science, 222, 1107 - 1108, (1983).
- 15 - AOAC - Official Methods of Analysis, Ed. Sidney
Williams, 14o. Ed., (1984).
- 16 - Meites - Hand Book of Analytical Chemistry, 1a. Ed.
(1984).
- 17 - Etienne, A.D.; Matheus, A.P., Journal of the AOAC, 39,

- 844 - 848, (1956).
- 18 - Beck, E.J., Journal of the AOAC, 43, 652 - 654, (1960).
- 19 - Pro, M. J.; Etienne, A.; Feeny, F., Journal of the AOAC, 42, 679 - 683, (1954).
- 20 - Tatar, J.E., Journal of the AOAC, 31, 273 - 282, (1948).
- 21 - Martin, V.M.; Green, J.R., Ind. Eng. Chem. Ed., 5, 114, (1933).
- 22 - Wilson, W.P.; Orcutt, F.S.; Peterson, W.H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 4, 357 - 361, (1932).
- 23 - Gauthier, M.; Chamberland A., J. Electrochem. Soc., 124, (1950).
- 24 - Maxon, W.D.; Johnson, H.E., Anal. Chem., 24, 1541, (1952).
- 25 - Ruzicka, J.; Hansen, H.E., Anal. Chim. Acta, 69, 129 - 141, (1974).
- 26 - Huffman, Jr. W. D. E., Microchem. J., 22, 567 - 573, (1977).
- 27 - Mac Alister, E.D., Phys. Rev., 49, 704, (1936).
- 28 - Hughes, E. E.; Dorko, D.W., Anal. Chem., 40, 866 - 869, (1968).
- 29 - Murray J. N.; Doe, J. B., Anal. Chem., 37, 941 - 942, (1965)
- 30 - Roller, P.S.; Erving, G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 150, (1939).
- 31 - Maffy, H.R., Anal. Biochem., 23, 252 - 262, (1968).
- 32 - Coggins, H.C.; Maffy, H.R., Anal. Biochem., 10, 266 - 273, (1965).

- 33 - Thomas, M.D., Ind. Chem. Anal. Ed., 5, 193, (1933).
- 34 - Nader, J.S., Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants, Part V, Sect. U. Amer. Conf. Gorth. Ind. Hyg. Cincinnati, Ohio, (1972).
- 35 - Keeling, C.D., Tellus 12, 200, (1960).
- 36 - Canadian Centre of Occupational Health and Safety - Chemical Hazard Summary no. 16, 113, (1986).
- 37 - Fundacentro - Legislação de Segurança Higiene e Medicina do Trabalho - MTb - Ministério do Trabalho 7a. Ed., (1980).
- 38 - NIOSH- Manual of Analytical Methods, 3, 5249-1 - 5249-6 2a. Ed., (1977).
- 39 - Leichnetz, Detector Tube Measuring Techniques, 189 - 201, (1983).
- 40 - Bernstein, M.D.; Drew, T.R.; Lippmann, M., Calibration of Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants, 6a. Ed., K3 - K37.
- 41 - Morris Katz - Methods of Air Sampling and Analysis, 2a. Ed., 16 - 19, (1977).
- 42 - Serviço Social de Higiene e Seguridad del Trabajo - Ministério de Sanidad e Seguridad - Atmosferas Controladas.
- 43 - O'Keeffe, Anal. Chem., 38, 760 - 763, (1966).
- 44 - Atshuller, Anal. Chem., 32, 802 - 810, (1960).
- 45 - Miguel, H. A.; Natush, F.S.D., Anal. Chem., 47, 1705 - 1707, (1975).
- 46 - Fagà, I., Tese de Doutorado, (1983).

- 47 - Thain, W., Monitoring Toxic Gases in the Atmosphere for Hygiene and Pollution Control, 65 - 100, 1a. Ed., (1980).
- 48 - Rossotti, C.J.F.; Rossotti, H., J. of Chem. Ed., 42, 375 - 378, (1966).
- 49 - Almgren, T., Anal. Chim. Acta, 73, 420 - 423, (1974).
- 50 - Convington, A.K.; Robinson, R.A.; Sarbar, M., Anal. Chim. Acta, 100, 367 - 374, (1978).
- 51 - Convington, A.K.; Robinson, R.A.; Sarbar, M., Anal. Chim. Acta, 130, 93 - 102, (1981).
- 52 - Roolvink B.W., Anal. Chim. Acta, 122, 81 - 85, (1980).
- 53 - Vogel, A.I., Análise Inorgânica Quantitativa, 4a. Ed. Editora Guanabara Dois.
- 54 - Blom, L.; Edelhausen L., Anal. Chem. Acta, 13, 120 - 129, (1955).
- 55 - Jensen, H.I., Anal. Chem. Acta, 23, 13-27, (1960).
- 56 - Dorello, F.; Rowinski, P., Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. 8, 321, (1933).
- 57 - Lodge, J. P.; Frank, E. P; Ferguson, J., Anal. Chem. 34, 702, (1962).