

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química

Curso de Bacharelado em Química

Trabalho de Conclusão de Curso II

Projeto

Desenvolvimento de método analítico para adequação

do uso da ABNT/NBR n° 11176

Aluno: Gabriel Paiva Jorge

Matrícula: 15/0126697

Orientadora: Profa. Dra. Taís Augusto Pitta Garcia Cotta

Brasília, DF

2021



Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química
Curso de Bacharelado em Química

**Desenvolvimento de método analítico para adequação
da ABNT/NBR n° 11176**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Profa. Dra. Taís A. Pitta G. Cotta

Brasília, DF
2021

Concedei-me Senhor a serenidade necessária para aceitar as coisas que não posso modificar, coragem para modificar as que posso e sabedoria para distinguir uma das outras.

Oração da Serenidade

Agradecimento

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Por ter-me permitido a vida, pelo seu amor e lealdade em todos os momentos.

Aos meus pais por acreditarem piedosamente nas minhas capacidades e potencialidades. À minha mãe, Ana Marcia, por me mostrar os valores da vida, por me ensinar os verdadeiros valores e ter proporcionado toda estrutura para os meus estudos. Ao meu pai, Fernando, por sempre incentivar os meus sonhos, mostrando-me que a vida pode ser mais leve e por sempre estar ao meu lado.

A Jessica, minha irmã de sangue, por ser a minha melhor amiga e estar comigo em tantas madrugadas acordadas.

A uma pessoa querida encomendada por Deus em minha vida. Iris, agradeço-te por cada gesto de amor e cuidado. Por me acolher e estar ao meu lado em todas as minhas decisões.

Às minhas avós, Regina e Maria Amélia, que fazem parte da história e constituição do meu eu, com exemplo exímio de mulheres persistentes, guerreiras, trabalhadoras e honestas.

Aos meus amigos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Em especial ao companheiro de graduação Rafael Monteiro, por permanecer nessa caminhada comigo, por não ter desistido e ter compartilhado de tantos momentos especiais.

Aos educadores que me fizeram uma pessoa melhor, compartilhando de seus aprendizados e permitindo que eu compartilhasse os meus.

À minha orientadora Tais Augusto Pitta Garcia Cotta, por ter me acolhido e por acreditar no projeto, me motivando e me mostrando diariamente com gestos e condutas a ser um profissional comprometido. Eternamente grato aos seus ensinamentos, as inquietações da vida e aos puxões de orelha. Desejando-a ainda uma excelente aposentadoria, sendo este seu último compromisso nessa sua LINDA jornada em prol da educação e do curso de Química.

Ainda agradeço a minha namorada Isabella de Brito que no meio desta jornada foi uma benção que Deus colocou em minha vida para me mostrar que em momentos difíceis, nosso Senhor nos honra com as melhores companhias e não nos abandona.

E por fim, não menos importante, agradecer ao laboratório central da CAESB e toda a sua equipe que disponibilizou seu espaço e sua confiança no trabalho.

Resumo

Neste estudo é proposto uma adequação do uso da norma ABNT/NBR n°11176 - “Sulfato de alumínio para aplicação em saneamento básico - Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaios”, que regulamenta as análises e uso do sulfato de alumínio ferroso (SAF) para aplicação em saneamento básico como coagulante. A obtenção do SAF ocorre por meio do ataque à bauxita ou da argila aluminosa pelo ácido sulfúrico resultando em um sulfato de alumínio com teores variados de ferro. A Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal – CAESB, utiliza esta NBR rotineiramente no controle de qualidade do SAF adquirido para o tratamento da água como floculante.

Os coagulantes são largamente utilizados na etapa de floculação do tratamento da água, processo que necessita de um rigoroso controle de pH para melhor eficiência, assim, a análise das especificações técnicas dos floculantes se torna indispensável. O método de ensaio da determinação de acidez livre, tem como princípio, a adição de uma quantidade conhecida de ácido sulfúrico à amostra de SAF e, em seguida, o sal de alumínio decomposto é tratado com fluoreto de potássio para a complexação do alumínio e do ferro. O ácido excedente ou ácido acrescentado mais a acidez livre, são titulados com solução de hidróxido de sódio.

A complexação do alumínio e do ferro com fluoreto visa impedir o consumo do íon hidróxido titulante por estes cátions, na formação de hidróxidos, interferindo assim, no volume gasto de base titulante.

Contudo, o fluoreto de potássio é um reagente controlado pelo Exército Brasileiro, decreto n° 3.665/00, e sua obtenção é sempre demorada administrativamente, o que leva a atrasos nos ensaios das análises de controle de qualidade realizadas pelos técnicos do Laboratório Central da CAESB. O excesso de fluoreto usado é fundamental na formação de íons complexos estáveis com alumínio e ferro (em diferentes estados de oxidação), visto que a concentração dos metais na amostra é alta.

Alternativamente ao uso do fluoreto de potássio, foram testados, sais como oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$), citrato de potássio ($C_6H_5K_3O_7$), tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) e hidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4) como candidatos potenciais para formarem espécies complexas com alumínio e ferro, estáveis o suficiente para a determinação da acidez total pela titulação com o hidróxido de sódio.

Utilizar indicadores ácido/base em faixas muito mais ácidas, para que durante a titulação da acidez livre, o pH não seja favorável para formação de hidróxidos de Al e de Fe, e não ocorra consumo do titulante, na tentativa de eliminar o uso do complexante KF.

Fórmulas químicas, siglas e acrônimos.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

$(\text{AlF}_6)^{3-}$ - Íon hexafluoroaluminato.

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2)$ – Fenolftaleína.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ - Citrato de potássio

H_2SO_4 - Ácido sulfúrico

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – Oxalato de potássio

K_2HPO_4 – Hidrogenofosfato de potássio

KF – Fluoreto de potássio

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Tartarato de sódio e potássio tetrahidratado

Kps – Constante do produto de solubilidade.

LQSAQ - Laboratório de Química Analítica e Segurança Química

NaOH – Hidróxido de sódio

NBR – Norma Brasileira

pH – Potencial hidrogeniônico

PO – Procedimento operacional.

SAF – Sulfato de alumínio ferroso

Lista de Figuras

Figura 1 – Solubilidade aparente do Al (OH) ₃ em função do pH.	13
Figura 2 - Faixa de precipitação de alguns hidróxidos metálicos em função do pH.	23
Figura 3 – Alteração da coloração da solução amostra (B) após adição de ácido sulfúrico (A).	26
Figura 4 – Coloração da triplicata da amostra após aquecimento e repouso até a temperatura ambiente.	27
Figura 5 – Formação do precipitado na solução A ₁ imediatamente após a adição de KF.	27
Figura 6 – Triplicata e branco após a titulação conforme a norma da ABNT/NBR n°11176.	28
Figura 7 – Ensaio da triplicata para determinação da acidez na amostra 31512.	35
Figura 8 – Registro de bancada após a adição de ácido sulfúrico a amostra 31850.	38
Figura 9 – Adição da solução teste de oxalato de potássio 30%.	40
Figura 10 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante oxalato de potássio 30%.	41
Figura 11 – Adição da solução de citrato de potássio 50% a amostra 31850.	43
Figura 12 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante citrato de potássio 50%.	44
Figura 13 – Adição da solução teste de tartarato de sódio e potássio 50%.	46
Figura 14 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante tartarato de sódio e potássio 50%.	47
Figura 15 - Adição da solução teste de hidrogenofosfato de potássio 50%.	48
Figura 16 – Apresentação da precipitação com a solução de hidrogenofosfato de potássio 50%.	49

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de pK para os complexos de alumínio e fluoreto.	14
Tabela 2 – Complexantes e respectivos valores de constante de instabilidade	15
Tabela 3 – Custo comercial dos reagentes.	15
Tabela 4 – Composição química.	30

Índice

Agradecimentos

Resumo

Lista de abreviaturas, siglas e acrônimos

Lista de figuras

Lista de tabelas

1 – Introdução **11**

2 – Objetivo **17**

3 – Metodologia **18**

4 – Material e reagentes **19**

4.1 – Aparelhagem.

4.2 – Preparo das soluções utilizadas no ensaio da ABNT/NBR n°11176.

4.2.1 – Solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L.

4.2.2 – Solução de ácido sulfúrico 0,25 mol/L.

4.2.3 – Solução de fluoreto de potássio 500 g/L.

4.2.4 – Solução indicadora de fenolftaleína 0,5%.

4.3 – Preparo das soluções propostas para atualização da norma.

4.3.1 – Solução de oxalato de potássio 30% m/v.

4.3.2 – Solução de citrato de potássio 50% m/v.

4.3.3 – Solução de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado 50% m/v.

4.3.4 – Solução de hidrogenofosfato de potássio 50% m/v.

5 – Discussão **23**

6 – Resultados obtidos **30**

6.1 – Cálculos teóricos.

6.2 – Indicadores.

6.3 – Amostra 31512.

6.4 – Amostra 31850.

6.5 – Amostra 31850: teste com a solução de oxalato de potássio 30%.

6.6 – Amostra 31850: teste com a solução de citrato de potássio 50%.

6.7 – Amostra 31850: teste com a solução de tartarato de sódio e potássio 50%.

6.8 – Amostra 31850: teste com a solução de hidrogenofosfato de potássio 50%.

7 – Conclusões	51
8 – Referências bibliográficas	52

Introdução

A acidez livre e a alcalinidade total de uma amostra de água são dadas pelo somatório das diferentes formas de ácidos e de alcalinidade existentes. Pode-se dizer que a alcalinidade mede a capacidade de uma amostra de água em neutralizar os ácidos. A medida da alcalinidade é de fundamental importância durante o processo de tratamento de água para consumo humano, pois é em função do seu teor que se estabelece a dosagem dos produtos químicos utilizados. Normalmente as águas superficiais possuem alcalinidade natural em concentração suficiente para reagir com o sulfato de alumínio, agente floculante utilizado nos processos de tratamento ^[1].

Quando a alcalinidade é muito baixa ou inexistente há a necessidade de se provocar uma alcalinidade artificial com aplicação de substâncias alcalinas, como por exemplo, cal hidratada (óxido de cálcio) ou barrilha (carbonato de sódio) para que o objetivo seja alcançado. Quando a alcalinidade é muito elevada, procede-se ao contrário, acidificando-se o meio até que a água obtenha um teor de alcalinidade suficiente para reagir com o sulfato de alumínio ou outro produto floculante utilizado no tratamento da água. Surge, assim, o importante controle da acidez livre mediante a ABNT/NBR nº 11176 ^[2] nos produtos adquiridos pelas empresas para o tratamento de água.

A determinação do valor do pH da amostra de água é uma etapa de excepcional importância, principalmente nos processos de tratamento. Na rotina das estações de tratamento ele é medido e ajustado sempre que necessário para melhorar o processo de coagulação/floculação e também o controle da desinfecção. A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde ^[3] recomenda que o pH da água para consumo humano seja mantido na faixa de 6,0 a 9,0 no sistema de distribuição.

A obtenção do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com teor de ferro ocorre por meio do processo de lixiviação, isto é, da reação da bauxita aluminosa com ácido sulfúrico. A argila é composta de óxidos de alumínio (gibbsita, boemita e diásporo) e óxidos de ferro (goethita e hematita), além de impurezas naturais, tais como, dióxidos de silício, caulinita mineral da argila e dióxido de titânio (TiO_2). Este reagente é utilizado em grandes quantidades no tratamento de águas. O reagente sem teores de ferro tem,

normalmente, um custo mais elevado, na ordem de 15 % a mais, isto é, para cada unidade adquirida.

As metodologias para análises padronizadas e em uso rotineiro necessitam de revisão e adequação, visando suas atualizações. Neste sentido seria oportuna a reavaliação do uso de um reagente controlado, o fluoreto de potássio, em uma das etapas da norma ABNT/NBR nº11176 – “Sulfato de alumínio para aplicação em saneamento básico – Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaios”, que regulamenta o uso do sulfato de alumínio para tratamento de águas.

O tratamento da água para consumo humano é realizado visando principalmente a potabilidade da água, pela remoção de microorganismos nocivos à saúde humana, retirada de impurezas, adequação da cor, odor e sabor. A Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal adota um tratamento da água que consiste das etapas de: coagulação e floculação; decantação; filtração; desinfecção e fluoretação [1]. O sulfato de alumínio ferroso adquirido pela CAESB normalmente apresenta variada acidez, sendo necessário rigoroso controle de qualidade deste parâmetro para a definição dos necessários ajustes de pH, quando da sua utilização na etapa de floculação do tratamento da água.

A coagulação ocorre, em meio aquoso, com a dissociação do sulfato de alumínio ferroso, segundo a equação abaixo:



O Al^{3+} atua no meio, minoritariamente neutralizando as cargas negativas das impurezas presentes na água, e majoritariamente os cátions livres reagem com os íons hidroxilas, formando hidróxido de alumínio:



Este processo de floculação pela formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ é dependente do ajuste correto do pH, já que é estreita a faixa de pH para a formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. A elevação do pH pode ocasionar a solubilização do precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ pela formação de espécies iônicas complexas^[4-5] como, por exemplo, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e AlO_2^- (Figura 1). Assim,

as análises comprobatórias das especificações técnicas do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se tornam indispensáveis.

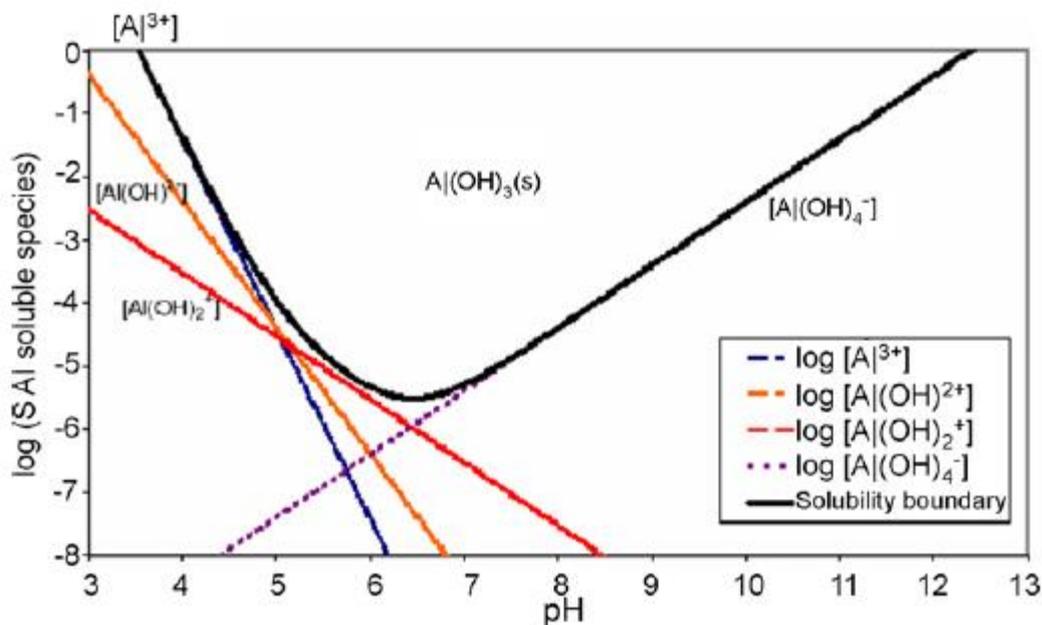


Figura 1 – Solubilidade aparente do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em função do pH.^[5]

O método de ensaio da determinação de acidez livre tem como princípio, a adição de uma quantidade conhecida de H_2SO_4 à amostra, e o sal de alumínio dissociado forma com o fluoreto adicionado o íon complexo $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ^[4]. O ácido excedente ou ácido acrescentado juntamente com a acidez livre são titulados com solução de hidróxido de sódio. O KF é um bom complexante para o alumínio ^[4], e o excesso do sal é fundamental para garantir a formação dos compostos estáveis com alumínio e ferro (em diferentes estados de oxidação), visto que a concentração dos metais em solução de amostra é alta. Na tabela 1 estão apresentados os valores de pK para os complexos de alumínio e fluoreto. Como mostrado pelos valores, pode-se dizer que, em geral, os complexos de interesse analítico são suficientemente estáveis de modo que o íon metálico pode ser transformado completamente no complexo, em condições adequadas. Também pode-se considerar que quase todas as reações de complexação são praticamente instantâneas.

Tabela 1 – Valores de pK e K_f para os complexos de alumínio e fluoreto [4].

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	K _f
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}]^{2+}$	6,1	-	-	$7,9 \times 10^{-07}$
$[\text{AlF}]^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{AlF}_2]^+$	-	5,0	-	$1,0 \times 10^{-05}$
$[\text{AlF}_2]^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3$	-	-	3,8	$1,25 \times 10^{-04}$

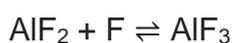
As reações de complexação com ligantes monodentados ocorrem em etapas, havendo tantas etapas quantos forem os ligantes adicionados, o que é determinado pelo número de coordenação do íon metálico. Quando um ligante monodentado é adicionado a uma solução de um íon metálico de número de coordenação n, formando um complexo mononuclear, vários equilíbrios são estabelecidos em solução aquosa.



$$K_f = \frac{[\text{AlF}]}{[\text{Al}].[\text{F}]} = 7,9 \times 10^{-07}$$



$$K_f = \frac{[\text{AlF}_2]}{[\text{AlF}].[\text{F}]} = 1,0 \times 10^{-05}$$



$$K_f = \frac{[\text{AlF}_3]}{[\text{AlF}_2].[\text{F}]} = 1,25 \times 10^{-04}$$

Embora, o KF seja um excelente complexante neste caso, ele é um reagente controlado pelo Exército Brasileiro, Decreto, nº3.665/00 [6], e sua aquisição, geralmente, é morosa, o que, por sua vez, leva a atrasos para a realização dos ensaios técnicos de saneamento do Laboratório Central da CAESB.

Alternativamente, sais como oxalato de potássio (K₂C₂O₄), citrato de potássio (C₆H₅K₃O₇), tartarato de sódio e potássio tetrahidratado (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) e hidrogenofosfato de potássio (K₂PO₄H) são complexantes que podem apresentar bons resultados para a substituição do fluoreto e foram testados como potenciais substituintes. Na tabela 2 estão alguns exemplos de complexos de alumínio e as respectivas constantes.

Tabela 2 – Complexantes e respectivos valores de constante de complexação ^[4].

Íon complexo	pk
$Al^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [AlC_2O_4]^+$	7,30
$[AlC_2O_4]^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Al(C_2O_4)_2]^-$	4,85
$[Al(C_2O_4)_2]^- + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [AlC_2O_4]^{2-}$	1,30
$Al^{3+} + C_6H_5O_7^{3-} \rightleftharpoons [Al C_6H_5O_7]$	7,00
$Al^{3+} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons [AlHPO_4]^{2+}$	6,10
$Al^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons [AlHPO_4]^+$	5,00
$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightleftharpoons [AlHPO_4]$	3,80

Na tabela 3 apresenta-se o custo efetivo destes sais descritos acima, o que mostra a potencialidade da troca comercialmente, uma vez que a metade da quantidade comercializada para o fluoreto de potássio encontra-se no preço do dobro dos sais propostos.

Tabela 3 – Custo comercial dos reagentes.

Reagente ***	Custo comercial (R\$/ 500 grama) *	Empresa
oxalato de potássio (K ₂ C ₂ O ₄)	R\$ 433,00	Sigma-Aldrich ^[11]
citrato de potássio (C ₆ H ₅ K ₃ O ₇)	R\$ 396,00	Sigma-Aldrich ^[11]
tartarato de sódio e potássio tetrahidratado (KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)	R\$ 743,00	Sigma-Aldrich ^[11]
hidrogenofosfato de potássio (K ₂ PO ₄ H)	R\$ 523,00	Sigma-Aldrich ^[11]
Fluoreto de potássio (KF)	R\$ 535,00 **	Sigma-Aldrich ^[11]

* Valores de março de 2021

** Para o fluoreto de potássio o valor corresponde a apenas 250 g de reagente.

*** Regentes PA (Pró Analises).

Neste estudo, é proposto uma adequação no método de ensaio da determinação da acidez livre, que tem como princípio a adição de uma quantidade conhecida de H_2SO_4 à amostra. O ácido excedente ou ácido acrescentado juntamente com a acidez livre são titulados com solução de hidróxido de sódio.

Os estudos desta pesquisa visam substituir o KF por outro agente complexante de Al e Fe ou mesmo eliminar o uso de complexantes no protocolo descrito na norma ABNT/NBR n° 11176, a fim de se obter resultados que possam validar uma metodologia para ser empregada no laboratório central da CAESB. Além de uma metodologia alternativa, o trabalho intenta buscar mecanismos que viabilizem a rotina experimental e laboratorial dos técnicos de saneamento, descartando procedimentos que demandem custos e alta complexidade, uma vez que estes não serão eficazes para a análise rápida e conseqüentemente produção de relatórios para as portarias do ministério da saúde [3].

Objetivo

Atualização da norma ABNT/NBR nº11176 pela substituição ou eliminação do uso do fluoreto de potássio como complexante para alumínio e ferro.

Teste com os diferentes agentes complexantes: oxalato de potássio, tartarato de sódio e potássio, hidrogenofosfato de potássio e citrato de potássio.

Metodologia

O desenvolvimento do trabalho foi baseado inicialmente em buscas nos periódicos acadêmicos e em livros técnicos para a escolha de possíveis reagentes complexantes de Al e Fe, com constantes de formação e estabilidade favoráveis que permitam a análise titulométrica, visando a substituição do uso de KF.

Foram efetuadas determinações da acidez, pela titulação com NaOH para cada reagente complexante verificando a validade dos resultados obtidos. As análises foram realizadas no laboratório central da CAESB, nas condições utilizadas no controle de qualidade do reagente a ser substituído e no Laboratório de Química Analítica e Segurança Química – LQASQ do Instituto de Química da UnB.

O projeto tem como diretriz inicial, a reprodução fidedigna do procedimento descrito e recomendado pela ABNT/NBR n° 11176 para posteriores comparação dos resultados obtidos com a NBR n°11176 rotineiramente utilizada com a adequação da técnica que vem sendo desenvolvida e proposta pelo presente trabalho.

Foram testados reagentes com potencial complexante para Al e Fe, segundo a bibliografia, para substituição KF os seguintes íons: oxalato, citrato, de sódio e potássio e hidrogenofosfato.

Material e Reagentes

De acordo com a norma da ABNT/NBR nº 11176 os aparelhos e soluções necessários para a realização do ensaio descrito no anexo D (normativo) são ^[2]:

4.1 – Aparelhagem.

- Balança analítica com resolução de 0,0001 g.
- Chapa aquecedora.
- Bureta pra titulação.

4.2 - Preparo das soluções utilizadas no ensaio da ABNT/NBR nº 11176.

4.2.1 – Solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L.

Em seu anexo F – preparação dos reagentes, temos:

F.10.1 – Dissolver 20,0010 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada ou deionizada;

F.10.2 – Completar o volume para 1000 mL com água destilada ou deionizada;

4.2.2 – Solução de ácido sulfúrico 0,25 mol/L.

A solução ácida foi preparada da seguinte forma:

F.12.1 – Diluir 14,1 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) em água destilada ou deionizada.

F.12.2 – Completar o volume para 1000 mL com água destilada ou deionizada.

4.2.3 – Solução de fluoreto de potássio 500 g/L.

F.13.1 – Dissolver 500 g de fluoreto de potássio (KF) em cerca de 600 mL de água destilada a quente.

F.13.2 – À solução de KF a temperatura ambiente, adicionar 0,25 mL de solução indicadora de fenolftaleína 0,50 % (m/v);

F.13.3 – Neutralizar a solução adicionando, gota a gota, solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 mol/L ou ácido sulfúrico 0,25 mol/L, até que a solução mostre coloração levemente rosada.

Deve-se adicionar hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, conforme a natureza da solução de KF (ácida ou básica). Eventualmente, a solução pode apresentar-se neutra, eliminando a necessidade da adição da solução neutralizante.

F.13.4 – Filtrar a solução.

F.13.5 – Completar o volume para 1000 mL com água destilada.

4.2.4 – Solução indicadora de fenolftaleína 0,5 %.

No que diz respeito à produção da solução indicadora de fenolftaleína 0,50 %, a associação brasileira de normas técnicas apresenta como:

F.14.1 – Dissolver 0,50 g de fenolftaleína ($C_6H_4COO(C_6H_4OH)_2$) em álcool etílico.

F.14.2 – Completar o volume para 100 mL com álcool etílico a 95%.

4.3. Preparo das soluções propostas para atualização da norma.

4.3.1 – Preparo da solução de oxalato de potássio 30 % m/v.

No laboratório central da CAESB antes do início dos ensaios para início das pesquisas, as soluções reagentes foram preparadas.

Na prática:

- Pesou-se 74,99 g de oxalato de potássio em um béquer de 600 mL.

- Adicionou-se 175 mL de água deionizada e colocou-se para aquecer em chapa aquecedora a 85 ° C por 15 min.

- Foi aguardado a solução esfriar a temperatura ambiente.

- Posteriormente a solução foi filtrada, para remoção de quaisquer impurezas ou grânulos não solúveis do sal e transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume final foi ajustado.

- Foi transferida a solução para um frasco plástico.

4.3.2 – Solução de citrato de potássio 50 % m/v.

Seguindo novamente as diretrizes técnicas, foi efetuado:

- Pesagem de 125,10 g de citrato de potássio em béquer de 600 mL.

- Adicionou-se 175 mL de água deionizada e colocou-se para aquecer em chapa aquecedora a 65 ° C por 15 min até total dissolução. Esperar esfriar a temperatura ambiente.

- Foi colocado o béquer para esfriar a temperatura ambiente.

- Filtrou-se a solução e transferiu-se para um balão volumétrico de 250 mL, e completou-se o volume total com água deionizada.

- Armazenou-se a solução em frasco plástico.

4.3.3 – Solução de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado 50 % m/v

- Em um béquer de 600 mL pesou-se 125,07 g de tartarato.

- Adicionou-se 175 mL de água deionizada e colocou-se na chapa sob constante agitação a 65 ° C por 20 min até completa dissolução.

- A solução foi mantida na capela para esfriar até a temperatura ambiente.

- Foi filtrada a solução e transferida para um balão volumétrico de 250 mL, e posteriormente completado com água deionizada até o seu menisco.

- Foi transferido para um frasco plástico.

4.3.4 – Preparo da solução de hidrogenofosfato de potássio 50% m/v.

Na mesma lógica do preparo das soluções já apresentadas, efetua-se:

- Pesagem de 125,13 g de fosfato em um béquer de 600 mL.

- Adicionou-se 175 mL de H₂O deionizada e colocou-se na chapa sob constante agitação a 65 ° C por 20 min até dissolução.

- Foi esperado a solução esfriar a temperatura ambiente.

- Logo, foi filtrada a solução e transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água deionizada.

- Verter para um frasco plástico para posterior armazenagem.

Vale destacar que as temperaturas de aquecimento e tempo que foram utilizados para a preparação das soluções parâmetros que dependem das propriedades físico-químicas intrínsecas de cada espécie, uma vez que é sabido que cada uma tem uma solubilidade, ponto de fusão, que são características que afetam diretamente no ensaio de preparo.

Na norma em questão, o anexo D trata da determinação de acidez livre e da basicidade livre [2]. São listados os seguintes equipamentos, reagentes e procedimentos:

D.1 – aparelhagem:

- a) balança analítica com resolução de 0,0001 g;
- b) chapa aquecedora;

Por apresentar itens de fácil manuseio e custeio para a rotina de análise pelos técnicos do laboratório central da CAESB, as referidas aparelhagens não foram tidas como problemáticas para o escopo do estudo.

D.2 – Reagentes:

- a) solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L;
- b) solução de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;
- c) solução de fluoreto de potássio 500 g/L;
- d) solução indicadora de fenolftaleína 0,5 %;

Soluções de complexantes testadas para substituir o KF:

- A) Oxalato de potássio a 30%.
- B) Citrato de potássio a 50%
- C) Tartarato de sódio e potássio a 50 %.
- D) Hidrogeno fosfato de potássio a 50%.

Não foi possível utilizar a solução de oxalato de potássio a 50% devido a solubilidade do sal, 2,5g/100 mL [7].

Discussão

Com os dados da literatura foi observado os valores de pH para precipitação dos hidróxidos de Al e de Fe. Na Figura 2 estão relacionados o pH de precipitação de alguns hidróxidos metálicos. As extremidades superiores das linhas oblíquas, limitantes, correspondem às soluções contendo $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de íons metálicos, ou seja, delimitam o pH onde se inicia a precipitação.^[8]

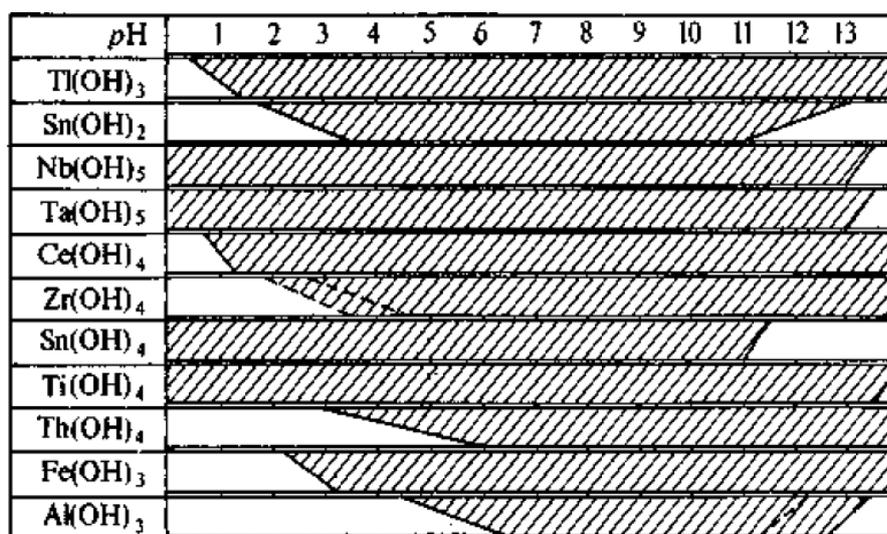


Figura 2 – Faixa de precipitação de alguns hidróxidos metálicos em função do pH ^[8].

Outra possibilidade é o uso de indicadores com faixa de viragem abaixo do início das respectivas precipitações dos hidróxidos.

O verde malaquita possui faixa de viragem em um pH extremamente ácido 1,8 ^[9], alterando sua coloração de amarelo para verde – azulado. O indicador violeta de cristal, que também fará parte das pesquisas, apresenta seu ponto de viragem em pH 1,8 ^[9], alternando sua coloração de amarela para azul púrpura

Pode-se destacar que a escolha dos indicadores é de suma importância e relevância na análise, uma vez que se trata de uma titulação ácido/base clássica. Mas a coloração da solução influencia diretamente nos resultados obtidos, uma vez que cores de viragem podem ser de difícil observação para o olho humano acarretam erros na expressão dos resultados ou até inviabilizando o uso de indicadores.

Como a concentração dos íons metálicos nas amostras reais não apresentam grande variação (10^{-1} a 10^{-3} mol.L⁻¹ é a faixa habitual), recai sobre a adicional concentração dos íons hidroxila o papel decisivo pela formação de tais hidróxidos pouco solúveis, visto que, em soluções aquosas, o produto das concentrações de íons hidrogênio e íons hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 10^{-14}$ a 25°C), e conseqüentemente, a formação de precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. Empregando-se a constante do produto de solubilidade (K_{ps}), é possível calcular o pH (mínimo) necessário à precipitação de um hidróxido metálico.^[8]

Tendo como base a norma ABNT, na qual regulamenta as concentrações limites para concentração de Al³⁺ e Fe³⁺ na amostra de sulfato de alumínio ferroso, foi possível estimar o pH na qual a precipitação dos respectivos metais iriam ocorrerem.

Para a concentração máxima permitida (1,2%) de Fe³⁺, na forma de óxido de ferro, obtém-se através da constante de solubilidade um pH=1.9, meio ácido, indicando o início da precipitação. Ratificando o apresentado na Figura 2.

D.3 – Execução do ensaio:

D.3.1 – Princípio do método:

Uma quantidade conhecida de ácido sulfúrico é adicionada à amostra, com objetivo de possibilitar a visualização do ponto final da titulação, com um maior volume de titulante. A titulação para a determinação da acidez livre apresenta melhores resultados com o ácido adicionado.

A substituição do íon fluoreto por outro complexante deve contemplar alguns aspectos.

Numa rotina laboratorial de larga escala, onde são expressivos os números de repetições, é necessário que o substituinte complexante não exija novas etapas nos processos, como, por exemplo, filtração ou remoção de precipitados. Além disso é fundamental que os novos complexos formados tenham uma estabilidade suficiente até a titulação da acidez.

Seguindo o que está descrito na norma, uma solução estoque do sulfato de alumínio deve ser preparada. Na NBR esta solução é designada como solução-mãe

e, desta solução foram retiradas alíquotas para a determinação da acidez livre. O procedimento descrito é:

D.3.2.1 – Retirar alíquota de 70 mL do filtrado obtido na determinação do resíduo insolúvel em água, conforme A.2.7 (solução-mãe), o que corresponde a 3,5 g de amostra do produto sólido, e 7,0 g do produto líquido (Ma¹);

O preparo da solução-mãe de acordo com a norma é:

A.2.4 – Pesar 50 g de amostra de produto sólido ou 100 g de amostra do produto líquido e anotar a massa. Dissolver a amostra em 500 mL de água destilada quente;

A.2.5 – Filtrar a quente, com sistema de vácuo, no papel de filtro;

A.2.6 – Lavar o resíduo com água destilada a quente;

A.2.7 – Transferir quantitativamente o filtrado (solução-mãe) para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume, e reservar para as análises previstas nos anexos B, C e D (anexo em estudo);

Retomando a análise da acidez conforme a ABNT/NBR n°11176:

D.3.2.2 – Adicionar 100 mL de água destilada;

D.3.2.3 – Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L.

Na Figura 3 são apresentadas as soluções da amostra, com (A) e sem (B) o ácido adicionado. É nítida a coloração esbranquiçada da solução após a adição do H₂SO₄.

¹ - Massa de amostra do produto analisado, expressa em gramas (g) [2].

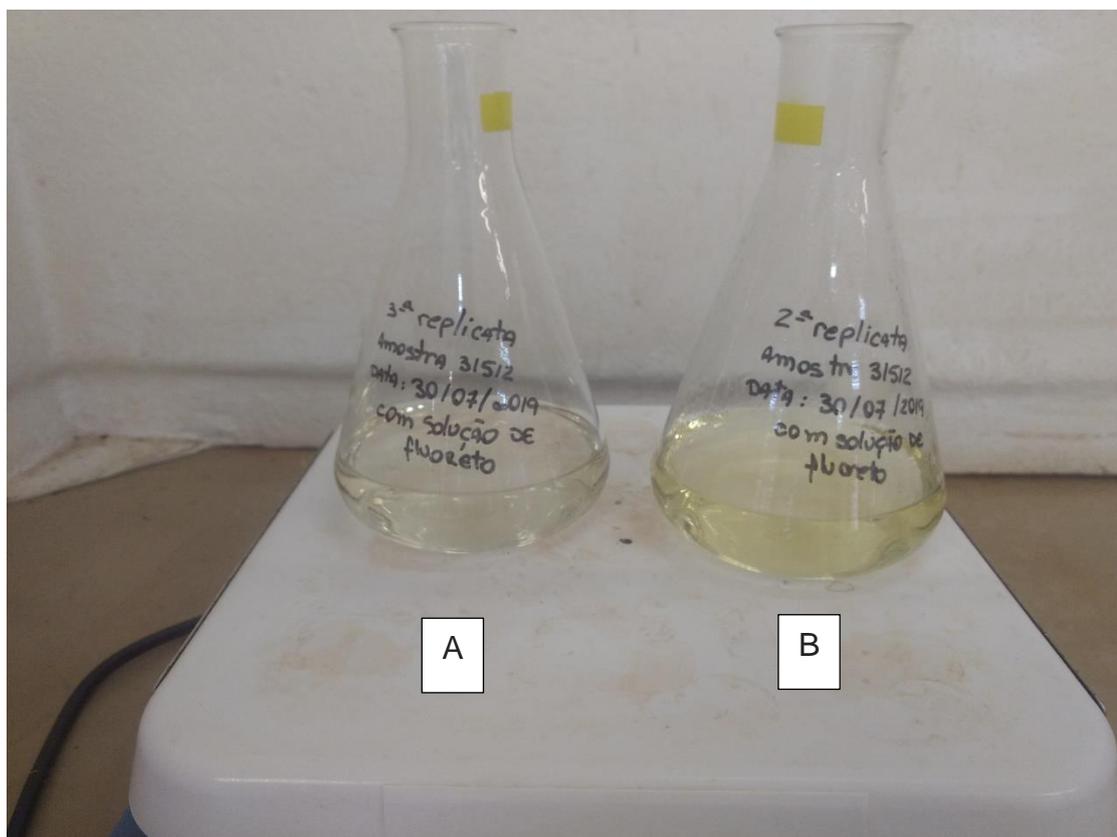


Figura 3 – Alteração da coloração da solução amostra (B) após adição de ácido sulfúrico (A).

D.3.2.5 – Esfriar a temperatura ambiente;

Na Figura 4 são apresentas as soluções do branco (branco) e três (A₁, A₂, A₃) replicatas da amostra após o aquecimento e repouso até a temperatura ambiente.

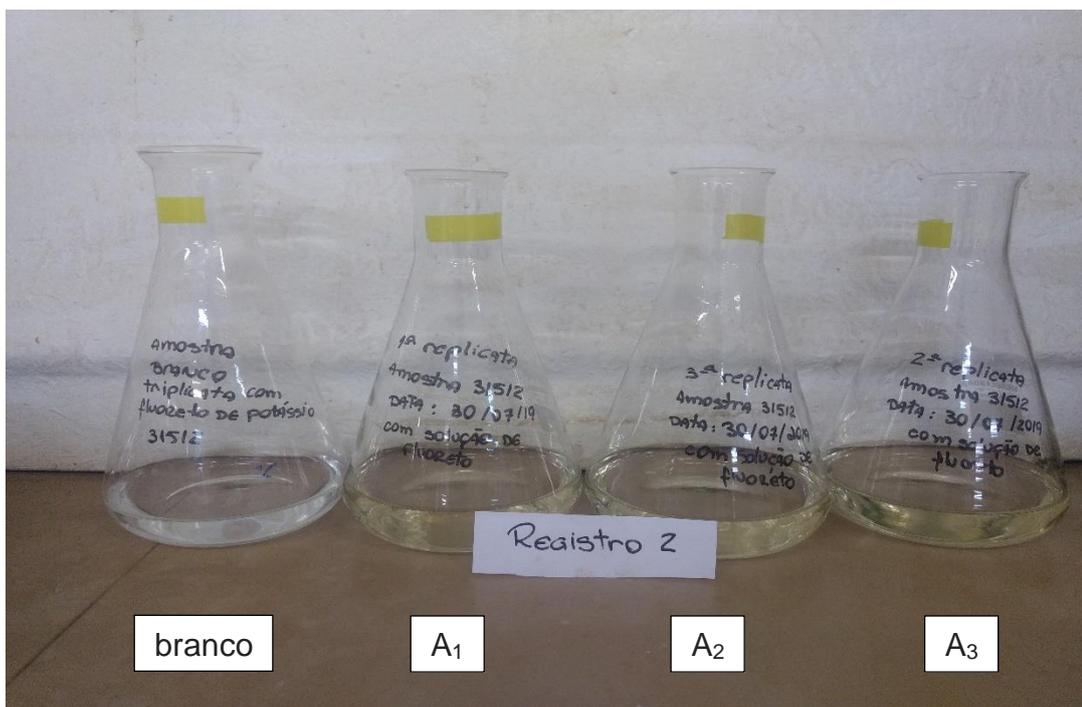


Figura 4 – Coloração da triplicata da amostra após aquecimento e repouso até a temperatura ambiente.

D.3.2.6 - Adicionar 20 mL de solução de fluoreto de potássio a 500 g/L;

Na Figura 5 pode-se observar no Erlenmeyer A₁ a imediata precipitação do Al após a adição do KF, indicando a formação complexo $[AlF_6]^{3-}$. Nos frascos de Erlenmeyer A₂ e A₃ ainda não havia sido adicionada à solução de fluoreto de potássio.

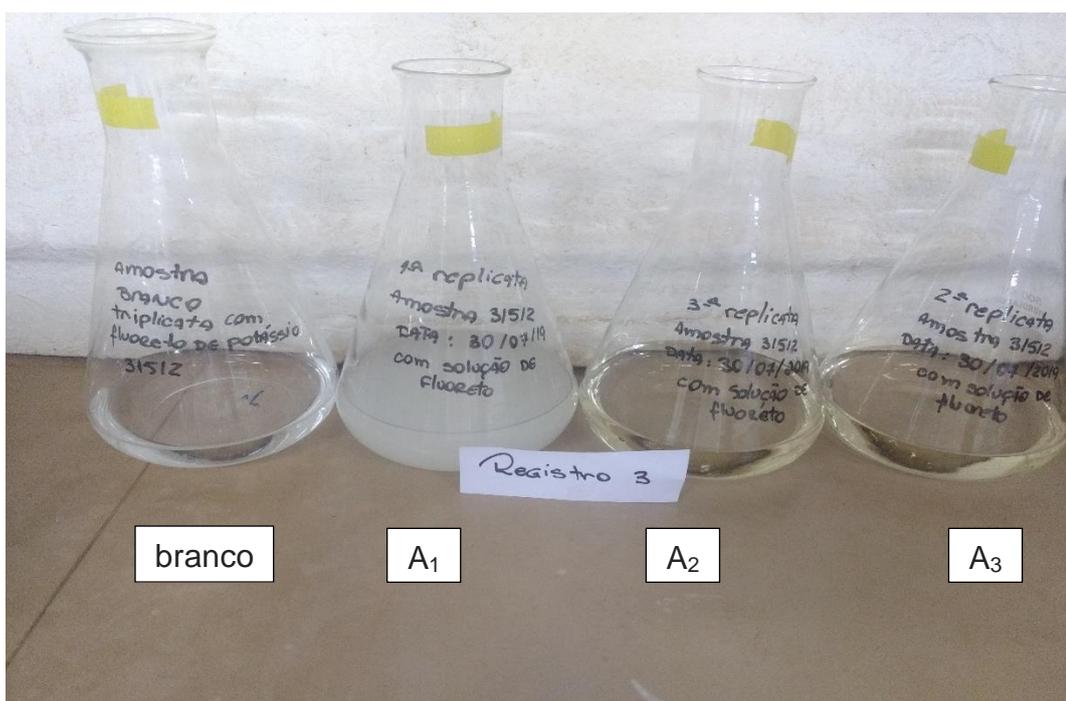


Figura 5 – Formação do precipitado na solução A₁ imediatamente após a adição de KF.

D.3.2.7 – Adicionar gotas de solução indicadora de fenolftaleína a 0,50%;

D.3.2.8 – Titular com solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L até a viragem para uma coloração rosa;

D.3.2.9 – Anotar o volume gasto na titulação;

D.3.2.10 - Fazer uma prova em branco, procedendo da mesma forma prevista em D.2.2.2 a D.2.2.8;

D.3.2.11 – Anotar o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (V_b);

A Figura 6 mostra a triplicata A₁, A₂, A₃, após a titulação, com uma leve coloração rósea. Pode-se observar que o branco não apresenta o precipitado.

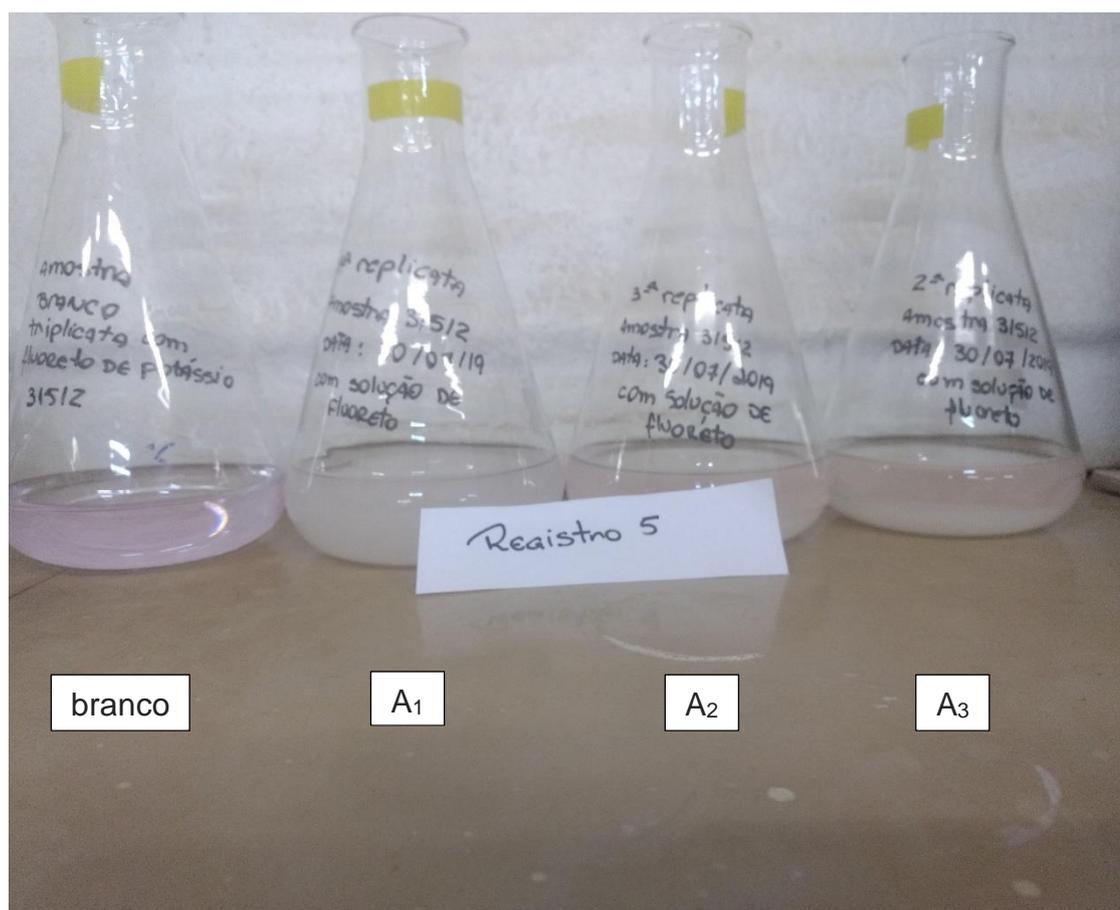


Figura 6 – Triplicata e branco após a titulação conforme a norma da ABNT/NBR n°11176.

A etapa de titulação do branco com NaOH 0,5mol/l tem como característica determinar a quantidade de ácido presente na amostra, que foi adicionado conforme o ensaio, para que fosse possível determinar a acidez, uma vez que a tentativa de titulação diretamente sem uma prévia acidificação da amostra tornaria a técnica mais difícil, já que a viragem seria com valores ínfimos de adição de hidróxido de sódio, impossibilitando a detecção do ponto de viragem da titulação clássica. Ressaltando ainda que todos os procedimentos até aqui descritos foram realizados conforme o PO (procedimento operacional) proposto pela própria norma para posteriores comparações com os resultados e evidências obtidas com as propostas de atualizações da técnica.

Resultados Obtidos

O estudo de possíveis complexantes, e a escolha de um substituto para o KF, deve garantir que os padrões vigentes para a água potável, conforme exigidos na ABNT/NBR n° 15784:2017 – Produtos Químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano – Efeitos a saúde – Requisitos ^[10], sejam mantidos. Os resultados esperados obtidos pelo novo procedimento da ABNT/NBR n°1176:2013 não podem ser diferentes daqueles antes da troca do complexante. Abaixo é reproduzida, da ABNT/NBR n°1176:2013, com a composição química do sulfato de alumínio (tabela 3).

Pode-se destacar que o SAF pode ser obtido tanto na sua forma líquida quanto na sua forma sólida. O produto obtido pelo laboratório da CAESB é na sua forma líquida.

Tabela 4 – Composição química ^[10].

Características	Sulfato de alumínio com teor de ferro		Sulfato de alumínio isento de ferro	
	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
Alumínio total solúvel em água (% em massa como Al ₂ O ₃) - Mínimo	14,0	7,0	16,0	8,0
Ferro total solúvel em água (% em massa como Fe ₂ O ₃) - Máximo	2,8	1,4	0,02	0,01
Fe ²⁺ solúvel em água (% em massa como Fe ₂ O ₃) - Máximo	0,2	0,1	Não se aplica	Não se aplica
Resíduo insolúvel em água (% em massa) - Máximo	6,0	0,2	1,0	0,2
Acidez livre (% em massa como H ₂ SO ₄) - Máximo	0,5	0,5	0,5	0,5
Basicidade (% em massa como Al ₂ O ₃) - Máximo	0,4	0,2	0,4	0,4
Temperatura máxima de fornecimento (durante o transporte).	Não se aplica	40° C	Não se aplica	40 °C

Para se determinar a basicidade livre ou acidez livre, são observados os seguintes critérios:

a) A basicidade livre é expressa em porcentagem de massa de alumina livre, como Al_2O_3 .

b) A acidez livre é expressa em porcentagem de massa de ácido sulfúrico livre, como H_2SO_4 .

b.1) se $V_b > V_a$, a amostra contém a basicidade livre e é expressa pela equação:

$$B = \frac{(V_b - V_a) \times f \times 0,8495}{M_a \times 0,07}$$

b.2) se $V_a > V_b$, a amostra contém acidez livre e é expressa pela equação:

$$A = \frac{(V_a - V_b) \times f \times 2,452}{M_a \times 0,07}$$

b.3) se $V_a = V_b$, a amostra é neutra.

Onde, lê-se:

B é a basicidade livre.

A é a acidez livre

V_a é o volume de solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L na titulação da amostra, expresso em mililitros (mL).

F é o fator de correção da molaridade da solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L.

Podemos destacar que a fórmula de acidez livre é encontrada da seguinte forma:

$$C = \frac{N}{V},$$

onde "C" é a concentração da espécie, "N" é o número de mols da espécie e "V" é o volume da espécie em questão. Temos,

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} * V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (1).$$

Continuando a interpretação matemática:

$$A = \frac{N_{H_2SO_4} \times MM_{H_2SO_4}}{M_a \times 100} \quad (2).$$

Sabe-se que:

$$\begin{aligned} N_{NaOH} &= 2 * N_{H_2SO_4} \\ C_{NaOH} * V_{NaOH} &= 2 * (C_{H_2SO_4} * V_{H_2SO_4}) \\ 0,5 * V_{NaOH} &= 2 * 0,25 * V_{H_2SO_4} \\ V_{NaOH} &= V_{H_2SO_4} \quad (3). \end{aligned}$$

Substituindo (1) em (2), obtêm-se:

$$A = \frac{C_{H_2SO_4} * V_{H_2SO_4} * MM_{H_2SO_4}}{M_a} * 100 \quad (4).$$

Alterando (3) em (4):

$$A = \frac{0,25 * V_{NaOH} * MM_{H_2SO_4}}{M_a} * 100$$

Assumindo que $MM_{H_2SO_4} = 98,079 \text{ g.mol}^{-1}$:

$$A = \frac{2452,00 * V_{NaOH}}{M_a}.$$

Mas como A deve ser expressa em mililitros conforme a norma, devemos dividir a equação por 1000 já que a concentração utilizada em (1) é representada em litros.

Deduz-se:

$$A = \frac{2,452 * V_{NaOH}}{M_a}$$

Seguindo-se o mesmo raciocínio é possível determinar a constante da basicidade. É relevante destacar que o fator de correção de molaridade é obtido no momento das padronizações das soluções.

6.2 – Indicadores.

Uma análise mais minuciosa foi efetuada com o indicador uma vez que este é de fundamental relevância para determinação da acidez. A fenolftaleína (viragem 8.2 – 10) indiscutivelmente tem eficácia irrefutável, porém sua coloração de viragem era de difícil observação quando utilizamos os complexantes alternativos, com cores de complexações que confundiam a rósea da fenolftaleína (viragem 8.2 – 10).

Assim, indicadores com viragem mais acidas foram testados como o violeta cristal e azul de timol que possuem faixas de viragens extremamente acidas isso porque a própria amostra possui uma acidez elevada.

Acompanhando o pH:

- Adição de 70 mL da amostra. (pH =2,55)
- 100 mL de água destilada; (pH = 2,77)
- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L. (pH = 1,85)

Apenas após a adição do complexante que temos uma alteração do pH até para favorecer a viragem com a fenolftaleína (viragem 8.2 – 10). Visando interferir as condições de precipitações dos complexos de ferro e alumínio um ácido sulfúrico mais concentrado foi utilizado, todavia mesmo com os indicadores verde malaquita e azul de timol em uma faixa de pH extremamente acida a titulação não foi concluída com êxito.

6.3 – Amostra 31512.

Inicialmente foram escolhidas duas amostras aleatórias de um determinado lote de fabricação do sulfato de alumínio ferroso.

Descrição técnica da amostra:

Amostra: 31512

Data de fabricação: 24/07/2019

Válida de acordo com a produtora Bauminas: 3 anos

Código do produto: 101101103

Código do cliente: 00181

Lote: 10L3562507

Nota fiscal: 2334

Data de entrada no laboratório: 26/07/2019

Teor de basicidade livre: 0,00 (resultado previsto no laudo)

Teor de acidez livre: 0,19 % (resultado previsto no laudo)

Conforme a norma apresentada no item D.3.2.1, foi realizado os seguintes procedimentos experimentais:

- Em um béquer de 600 mL foi pesado 100,0873 g (M_a – massa da amostra);
- Posteriormente foi adicionado 500 mL de água a 70°C e filtrado;
- Em seguida foi transferido a solução para um balão volumétrico de 1 L e completado seu volume;

Salienta-se que tais ensaios foram realizados no dia 30/07/2019, uma vez que não poderia ter um período muito espaçado de testes com a data de entrada da amostra, caso contrário as propriedades físico-químicas da amostra poderiam ser alteradas e os resultados dos testes comprometidos.

Com a solução mãe previamente preparada de acordo com a norma, foi realizado uma triplicata da amostra 31512 com o próprio complexante fluoreto de potássio para obtermos um valor de acidez livre e então efetuarmos posteriores comparações com os ensaios testes dos complexantes alternativos oxalato de potássio, tartarato de sódio e potássio, hidrogenofosfato de potássio e citrato de potássio.

1ª replicata:

- Foi retirado uma alíquota de 70 mL (pipeta volumétrica de 50 e 20 mL) e transferido para um erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionou-se 100 mL de água destilada;
- Adicionou-se 10,15 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;
- Foi colocado em chapa aquecedora a 280 °C até ferver, após foi esperado ferver por 1 min;
- Posteriormente foi esperado esfriar em temperatura ambiente;

Conforme a Figura 3, que à medida que a solução vai aquecendo torna-se mais amarelada, ao lado temos a solução estoque ainda sem a adição de ácido e aquecimento em chapa. Deixar esfriar a temperatura ambiente.

- Foi adicionado 20 mL da solução de fluoreto de potássio, sendo observado imediatamente a formação de um precipitado conforme evidenciado na Figura 5;
- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Assim foi realizada a titulação sendo gasto um volume de titulante de $V_a = 10,97$ mL. A Figura 7 apresenta as soluções ao termino dos ensaios, onde temos o erlenmeyer A_1 apresentando uma solução rósea devido a fenolftaleína (viragem 8.2 – 10) e ao lado temos as vidrarias A_2 e A_3 que são as outras alíquotas da triplicata.

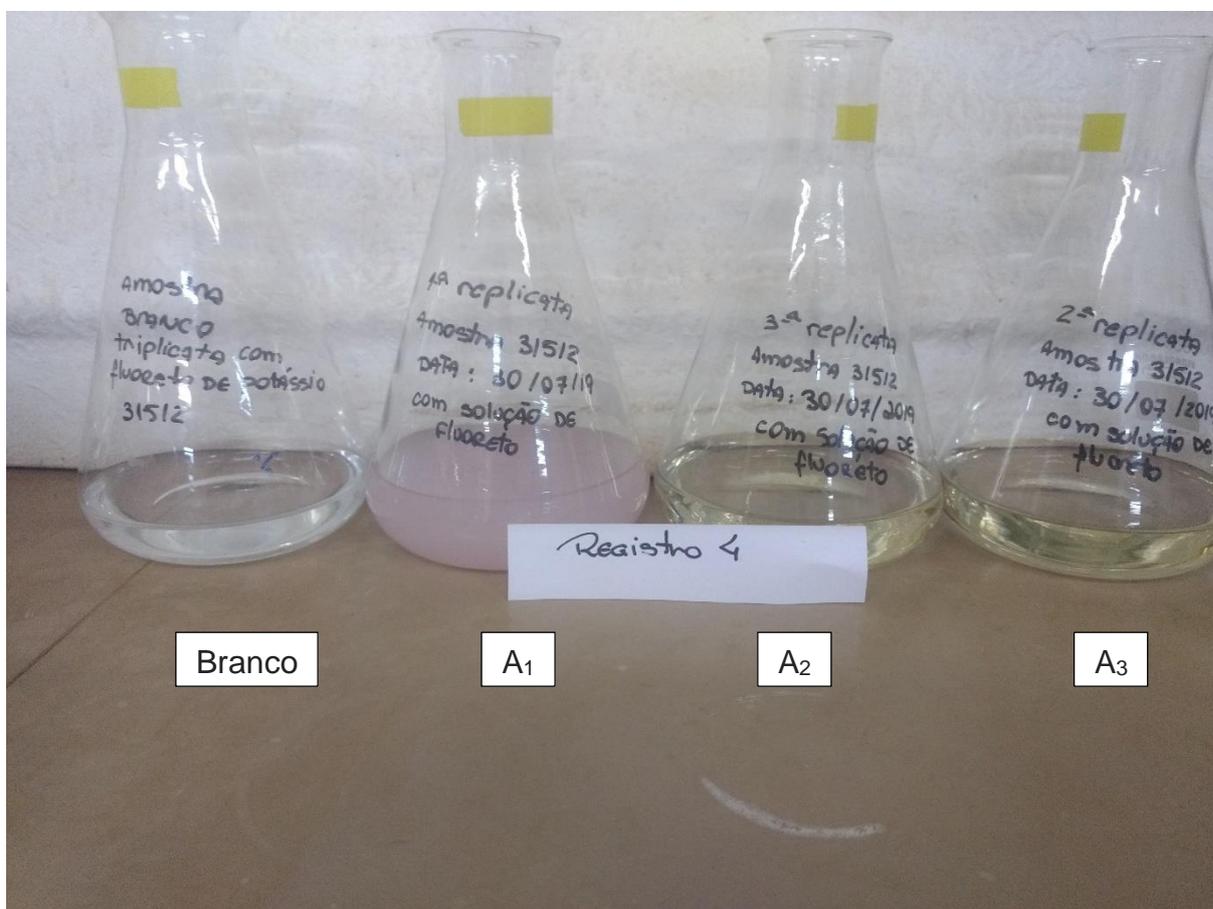


Figura 7 – Ensaio da triplicata para determinação da acidez na amostra 31512.

2ª replicata:

- Foi retirado uma alíquota de 70 mL e transferido para um erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionou-se 100 mL de água destilada;
- Adicionou-se 10,15 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;

- Foi colocado em chapa aquecedora a 280°C até ferver, após foi aguardado ferver 1 min;
- Aguardado esfriar a temperatura ambiente;
- Acrescentou-se 20 mL da solução de fluoreto de potássio;

Nesta etapa após a adição do complexante de fluoreto de potássio novamente foi possível notas as características descritas e apresentadas na Figura 5.

- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Titulação foi realizada e obtida um $V_a = 10,98$. As características do ensaio foram as mesmas realizadas na primeira replicata.

3ª replicata:

Repetindo os procedimentos efetuados na 1ª e 2ª replicata foi obtido um $V_a = 10,91$ mL para a terceira replicata.

Após os ensaios da amostra foi necessário realizar a titulação com o branco para posterior determinação da acidez livre na amostra.

Branco (todos os componentes, exceto a amostra de sulfato de alumínio):

- Adicionou-se 100 mL de água destilada em um erlenmeyer de 500 mL;
- 10,15 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi adicionado a vidraria;
- Foi então levado a chapa aquecedora a 285°C, esperado ferver e cronometrado 1 min;
- Aguardado esfriar a temperatura ambiente;
- Adicionado 20 mL da solução de fluoreto de potássio;

Por se tratar de uma solução “Branco” esta etapa diferentemente das replicatas não foi observado a formação de precipitado.

- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Efetuada a titulação foi obtido um $V_b = 10,08$ mL, isto é o volume gasto de titulante hidróxido de sódio para a amostra do branco. Vale destacar que após a titulação, a coloração rosa desapareceu ao deixarmos a solução em repouso, assim foi adicionado mais algumas gotas de NaOH para que a mesma (coloração rosa) se

mantesse. A Figura 6 evidencia a triplicata junto com a amostra do branco, na qual a coloração rósea se preserva no sobrenadante.

Após a obtenção dos resultados concluímos que $V_a > V_b$, assim retornando a equação B.2, pg. 30, obtivemos os seguintes resultados:

1ª replicata: A (acidez) = 0,3134 %

2ª replicata: A (acidez) = 0,3252 %

3ª replicata: A (acidez) = 0,2915 %

Importante ressaltar que para obtenção dos cálculos foi realizada a padronização da solução de hidróxido de sódio, obtendo-se $f = 1,027$. $M_a = 100,0873$ g.

6.4 – Amostra 31850.

Descrição técnica da amostra:

Amostra: 31850

Data de fabricação: 25/07/2019

Válida de acordo com a produtora Bauminas: 3 anos

Código do produto: 101101103

Código do cliente: 00181

Lote: 10L3562507

Nota fiscal: 2338

Data de entrada no laboratório: 29/07/2019

Teor de basicidade livre: 0,00 (resultado previsto no laudo)

Teor de acidez livre: 0,19 % (resultado previsto no laudo)

Conforme efetuado os procedimentos na amostra 31512, seguindo a norma ABNT/NBR 11172, foi efetuada novamente uma triplicata para uma outra amostra a 31850 e termos assim resultados fidedignos.

Ao preparo da amostra:

- Foi pesado 100,0659 g (M_a – massa da amostra) em um béquer de 600 mL.
- Posteriormente foi adicionado 500 mL de água destilada a 70°C e filtrado.
- Foi aguardado esfriar a temperatura ambiente.
- A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e completado seu volume.

A realização da determinação da acidez livre, temos:

1ª replicata:

- Conforme previsto na norma foi retirado uma alíquota de 70 mL (pipeta volumétrica de 50 e 20 mL) e transferida para um erlenmeyer de 500 mL.
- Adicionou-se 100 mL de água destilada;
- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi adicionado ao erlenmeyer A_1 e a solução apresentou a coloração da Figura 8.

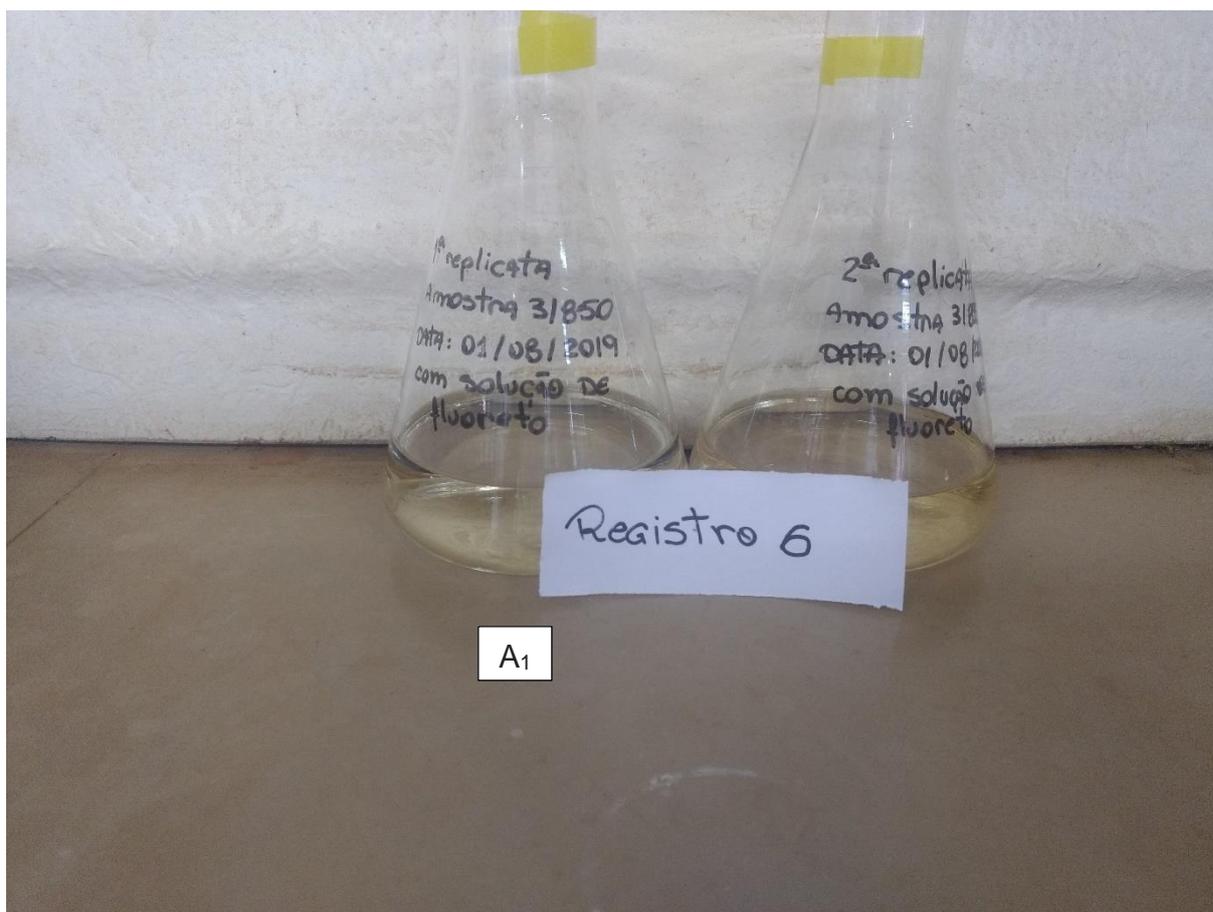


Figura 8 – Registro de bancada após a adição de ácido sulfúrico a amostra 31850.

- Foi levado a chapa para aquecer a 280°C, em torno de 4 min – 6 min;

- Foi aguardada a efervescência e cronometrado 1 min, posteriormente foi aguardado a solução esfriar a temperatura ambiente;
- Adicionou-se 20 mL de solução de fluoreto de potássio;
- Adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

A titulação foi então realizada e o volume gasto de titulante na 1ª replicata foi $V_a = 10,98$ mL. Seguindo os mesmos procedimentos realizados na primeira replicata para a 2ª e 3ª replicata, foram obtidos um gasto de titulante de $V_a = 11,03$ e $V_a = 11,08$ respectivamente.

Branco:

Para determinação da acidez livre faz-se necessário a realização do branco conforme foi efetuado para a amostra 31512.

- Adicionou-se 100 mL de água destilada no erlenmeyer de 500 mL.
- Foi adicionado então seguindo os procedimentos da norma 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;
- Levou-se a chapa a 280°C;
- Após ferver foi marcado 1 min (aguardado esfriar a temperatura ambiente);
- Adicionou-se então 20 mL da solução de fluoreto de potássio (nesta etapa não houve a formação de precipitado);
- Adição de 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Após a efetivação da titulação foi obtido um valor de NaOH gasto de $V_b = 9,90$ mL. Notoriamente temos então $V_a > V_b$. Assim, para cálculo da acidez livre iremos utilizar a equação B.2, pg. 30. Logo:

$$1^{\text{a}} \text{ replicata: } A (\text{acidez}) = 0,383 \%$$

$$2^{\text{a}} \text{ replicata: } A (\text{acidez}) = 0,392 \%$$

$$3^{\text{a}} \text{ replicata: } A (\text{acidez}) = 0,421 \%$$

Para efetivação dos cálculos foi efetuada uma padronização da solução de hidróxido de sódio, obtendo-se um valor de $f = 1,027$. $M_a = 100,0659$ g.

6.5 – Amostra 31512 - teste com a solução de oxalato de potássio 30%.

Para seguirmos os procedimentos feitos com a solução de fluoreto de potássio, foi idealizado uma nova triplicata. A execução:

- Conforme previsto na norma, foi pipetado 70 mL (pipeta volumétrica de 50 mL e 20 mL) da solução-mãe e transferido para um erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionou-se 100 mL de água destilada;
- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi transferido através de um dispensete para a solução;
- Foi levado a chapa aquecedora a 280 °C (5 min – 10 min);
- Após a efervescência foi cronometrado 1 min;

Vale evidenciar que todos os procedimentos até a presente etapa seguiram fidedignamente a norma, para que pudéssemos no caso de êxito fazer comparações exclusivas do complexante e não do ensaio por completo.

- Foi adicionado 20 mL da solução de oxalato de potássio. Na Figura 9, temos a solução com o complexante adicionado no erlenmeyer A₁ e o erlenmeyer A₂ encontra-se como a solução sem a adição de complexante.

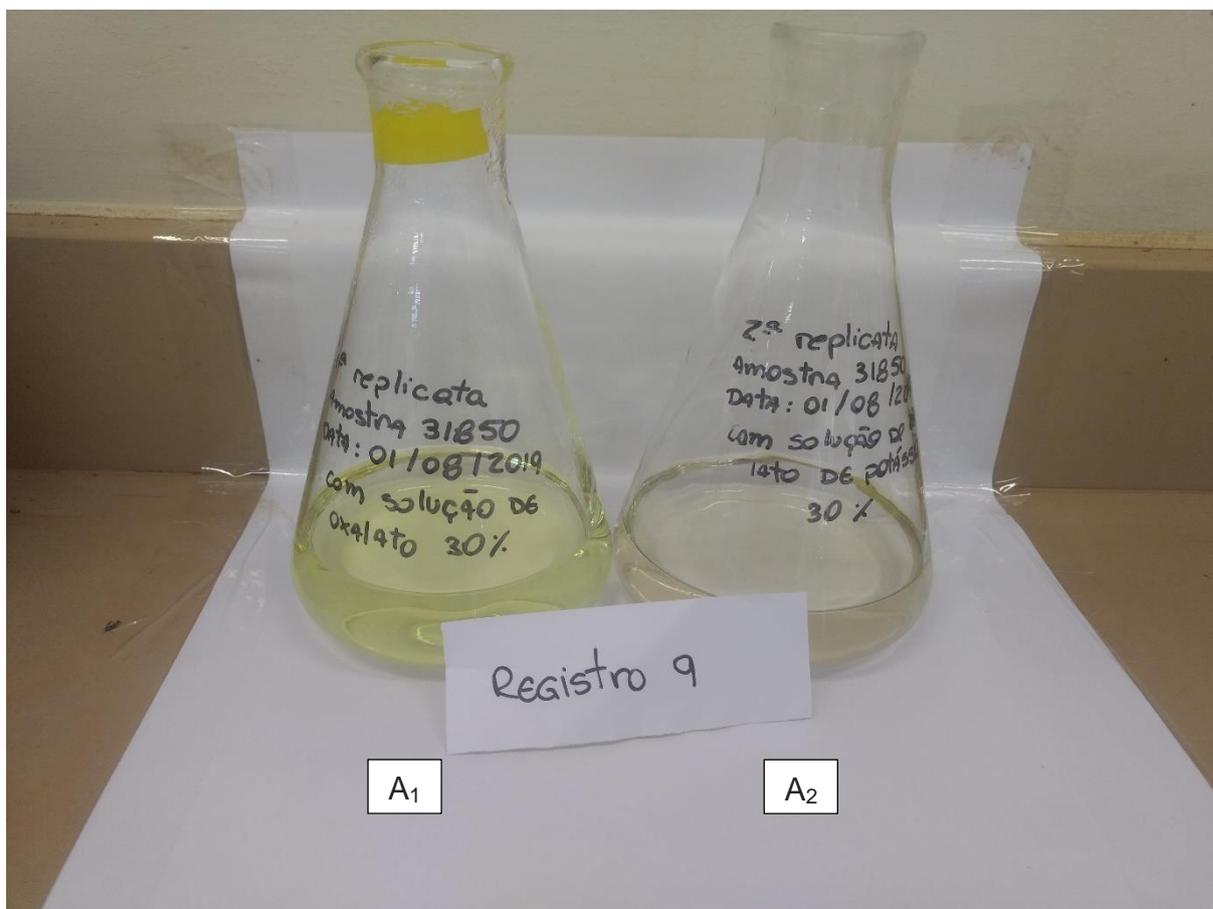


Figura 9 – Adição da solução teste de oxalato de potássio 30%.

- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10) foram adicionadas;

Durante a adição da solução de hidróxido de sódio, titulante foi possível observar uma cor marrom aparecendo, o que indicava a formação do complexo de hidróxido de ferro, impossibilitando a visualização do ponto de viragem e comprometendo o volume gasto de NaOH. A Figura 10 apresenta o erlenmeyer A₁ com a coloração marrom indicativa de um complexo de ferro com hidróxido. O erlenmeyer A₂ é a solução sem a adição do oxalato de potássio e posterior titulação.

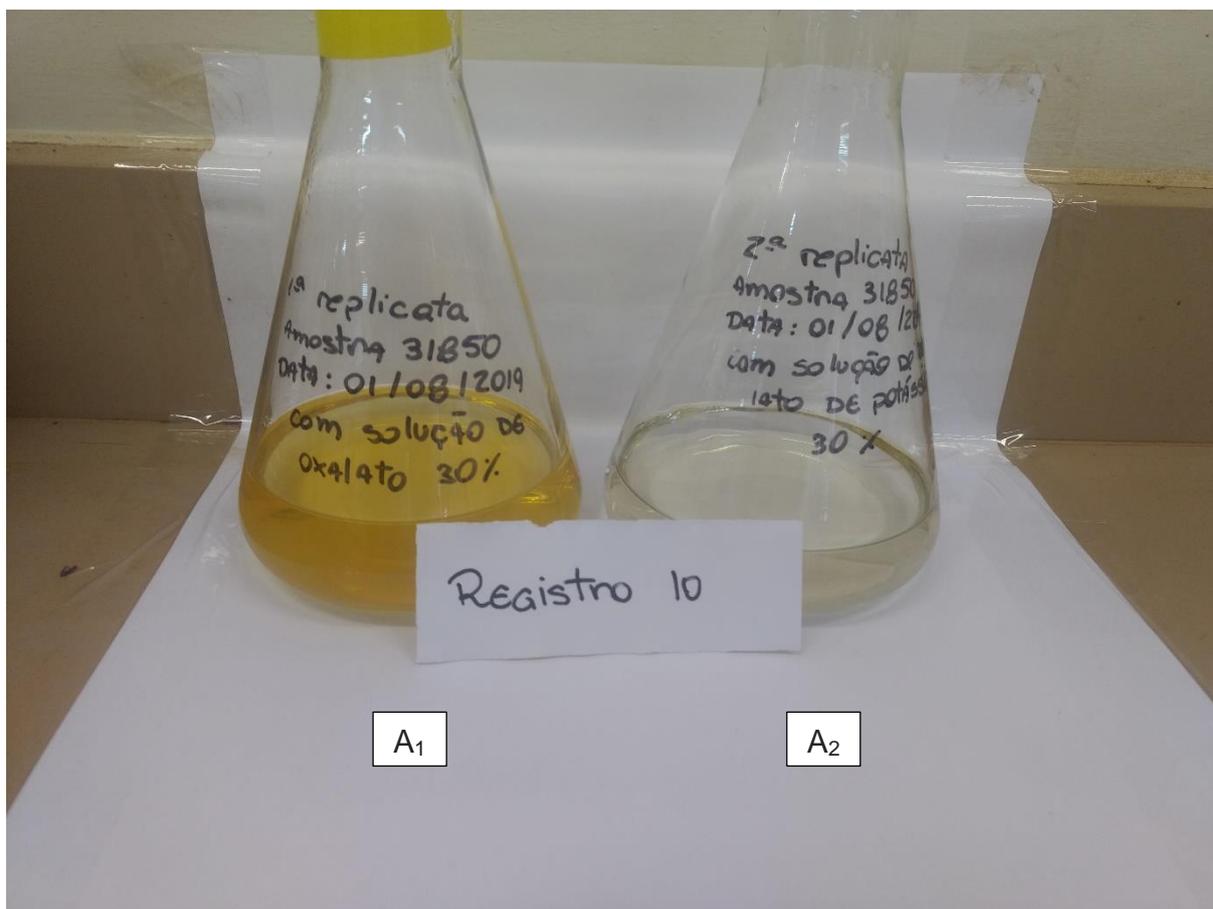


Figura 10 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante oxalato de potássio 30%.

Para confirmação de que a complexação não havia tido êxito foi realizada mais uma replicata.

2ª replicata:

- Em um erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 70 mL da solução-mãe (amostra 31850 previamente preparada);
- 100 mL de água destilada e 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol /L foram adicionados;
- Foi levado a chapa aquecedora a 280°C, após a efervescência foi registrado 1 min e esperado esfriar a temperatura ambiente;

Novamente após a adição do complexante oxalato de potássio e tentativa de titulação foi evidenciado a coloração marrom à medida que o hidróxido de sódio era gotejado, indicando que o complexante não foi capaz de ter estabilidade suficiente para que em solução mantivesse seu complexo com os metais de ferro e alumínio para que, quando hidróxido fosse adicionado não complexasse com os metais.

6.6 – Amostra 31850: teste com a solução de citrato de potássio 50%.

Seguindo os ensaios e procedimentos realizados com a solução de oxalato de potássio o teste de substituição do fluoreto de potássio também foi efetuado com o citrato de potássio por apresentar em referências bibliográficas constantes de complexação do ligante citrato com os metais ferro e alumínio. Ao ensaio:

- Em um erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 70 mL da solução-mãe (pipeta volumétrica de 50 e 20 mL);
- Adicionou-se 100 mL de água destilada e 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;
- Levou-se o erlenmeyer a chapa aquecedora a 280°C, esperado a efervescência e anotado 1 min;
- Foi retirado da chapa aquecedora e deixado esfriar a temperatura ambiente;
- Adicionamos ao erlenmeyer 20 mL de citrato de potássio 50%;

Ao adicionarmos o citrato imediatamente tivemos uma alteração na coloração da solução, porém não foi observado a formação de precipitado. A Figura 11 mostra o erlenmeyer A₁ com a alteração da coloração enquanto a vidraria A₂ representa a solução sem a adição da solução de citrato de potássio.

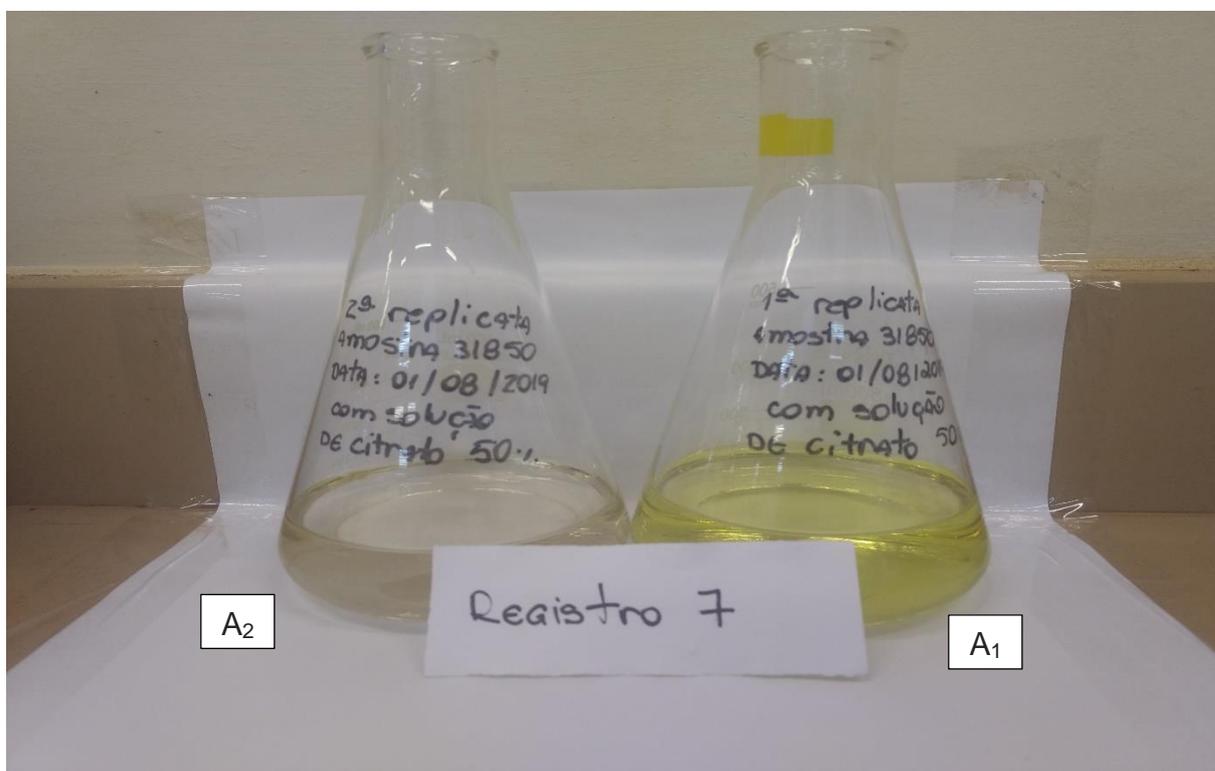


Figura 11 – Adição da solução de citrato de potássio 50% a amostra 31850.

Seguindo os procedimentos da determinação da acidez livre, temos:

- Adição de 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Na tentativa de realizar a titulação nenhuma alteração foi observada nem mesmo de coloração. Não foi observada a transição de cor do indicador. A Figura 12 representa as características da amostra após a adição de 13 mL de titulante no erlenmeyer A₁. É possível notar que apenas uma alteração de volume diferencia a Figura 11 para a Figura 12.

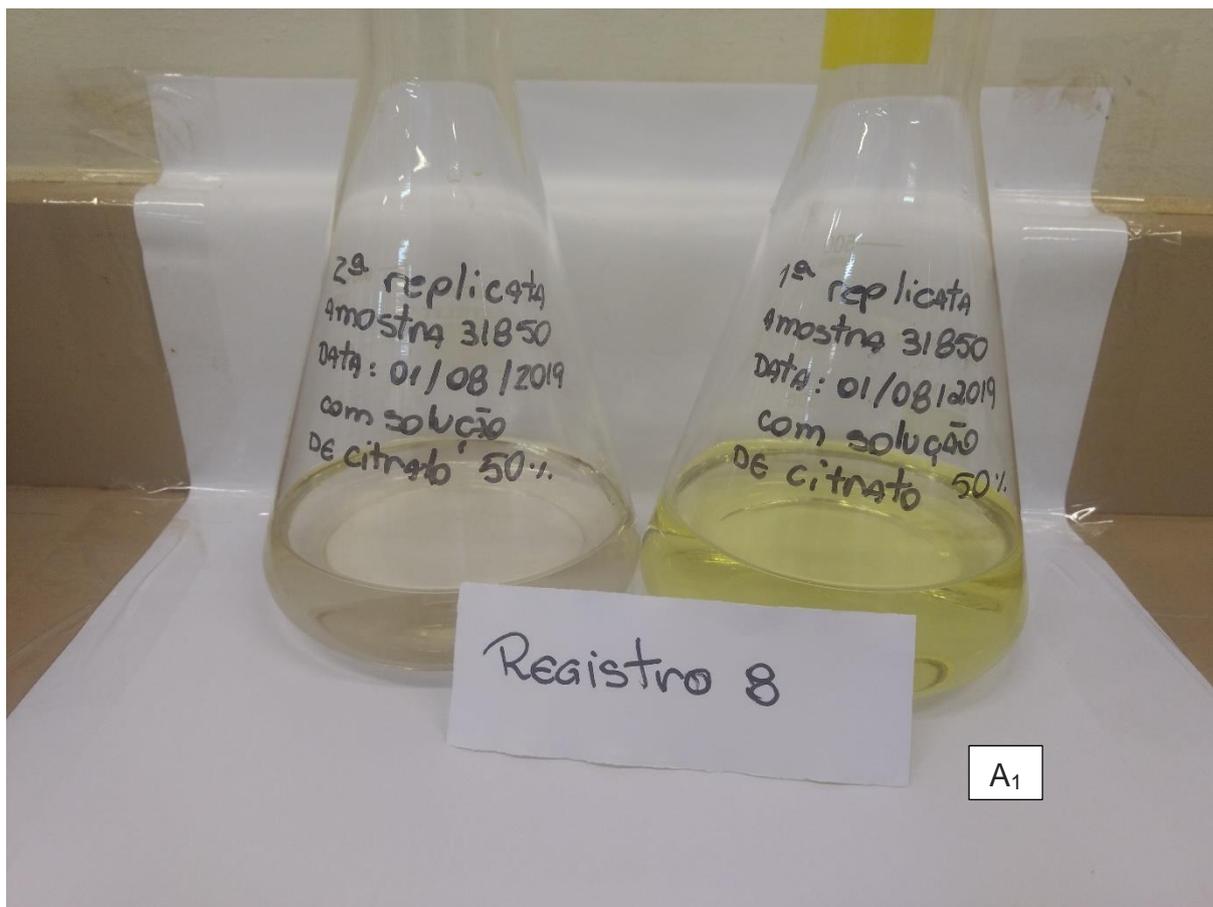


Figura 12 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante citrato de potássio 50%.

Conforme efetuado mais uma tentativa com a solução de oxalato para que pudéssemos comprar o não êxito da substituição do complexante com a solução de citrato de potássio também foi efetuada mais uma tentativa com a amostra:

2ª replicata:

- Em um erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 70 mL da solução-mãe;
- Adicionou-se 100 mL de água destilada e 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L;

- Foi levado o erlenmeyer a chapa a 280°C (5 min – 10 min);
- Observada a efervescência foi marcado 1 min;
- Foi então retirado da chapa e esperado esfriar a temperatura ambiente;

Na tentativa de realizar a titulação novamente nenhuma alteração foi observada nem tampouco coloração, logo não foi possível determinar a acidez da amostra. Assim para evitar desperdícios de reagentes a amostra do branco não foi realizada.

6.7 – Amostra 31850: teste com a solução de tartarato de sódio e potássio 50%.

Um novo complexante foi testado conforme apresentado nas perspectivas da pesquisa:

1ª replicata:

- No erlenmeyer de 500 mL foi pipetado 70 mL da solução estoque;
- Foi adicionado 100 mL de água destilada;
- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi adicionado;
- O erlenmeyer foi levado a chapa aquecedora a 280°C;
- Após a efervescência foi deixado esfriar a temperatura ambiente;

Val destacar que todas as características da amostra foram as mesmas de replicatas anteriores com complexantes diferentes, uma vez que tais procedimentos até aqui realizados estão em conformidade com os apresentados na norma.

- Após 20 mL da solução de tartarato foi adicionada a amostra;

Após a adição do novo complexante, Figura 13, imediatamente uma forte coloração amarelada foi notada no erlenmeyer A₁, tendo o erlenmeyer A₂ sem a adição do complexante tartarato de sódio e potássio 50%.

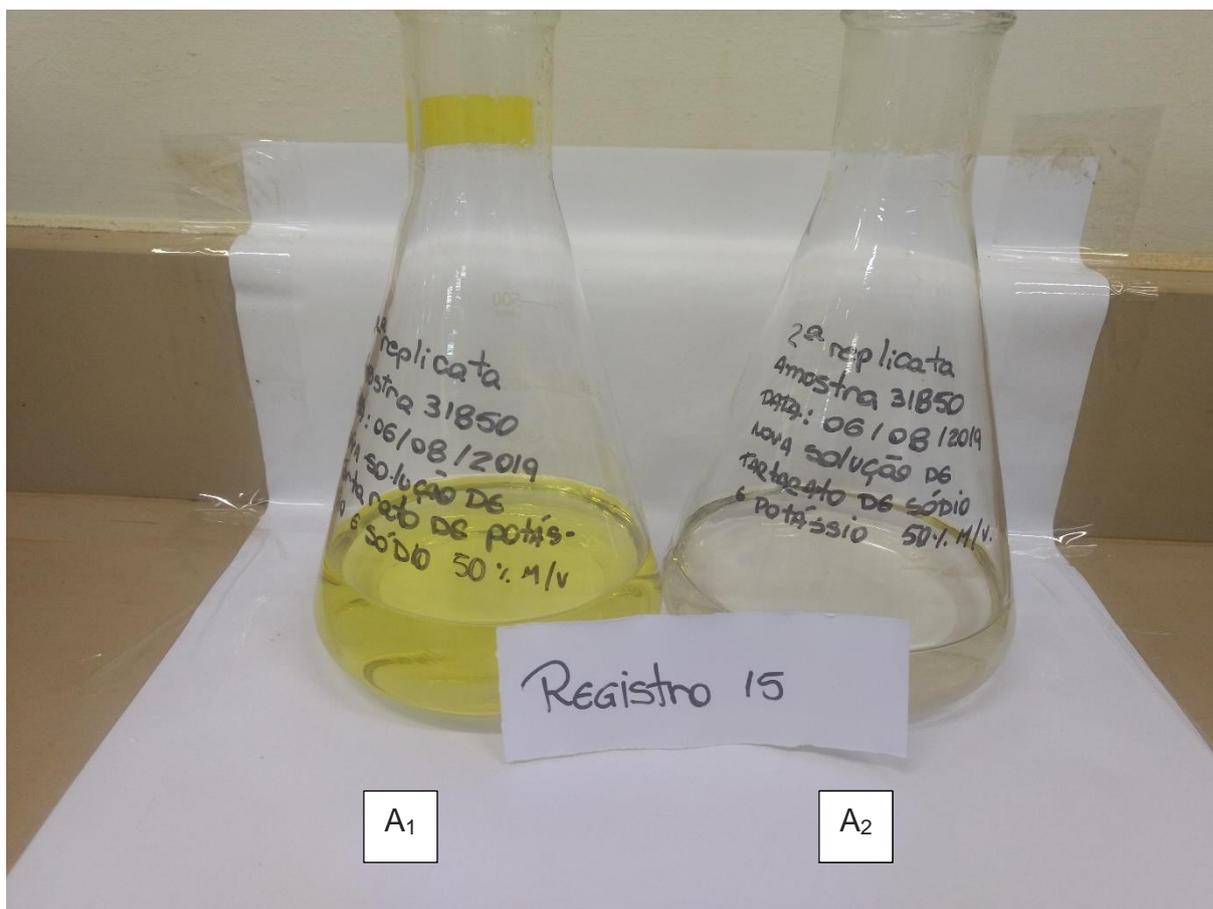


Figura 13 – Adição da solução teste de tartarato de sódio e potássio 50%.

Vale destacar que a solução não apresentou nenhuma precipitação.

- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10);

Novamente, não foi possível observar alterações com a adição de NaOH, tanto é que a solução permaneceu com a mesma característica, apenas com um aumento de volume. Não foi possível observar nenhuma transição de cor do indicador. A Figura 14 evidencia um aumento de volume no erlenmeyer A₁ decorrente da tentativa de titulação com hidróxido de sódio, por sua vez o erlenmeyer A₂ da Figura 14 não apresenta alterações do apresentado na Figura 13.

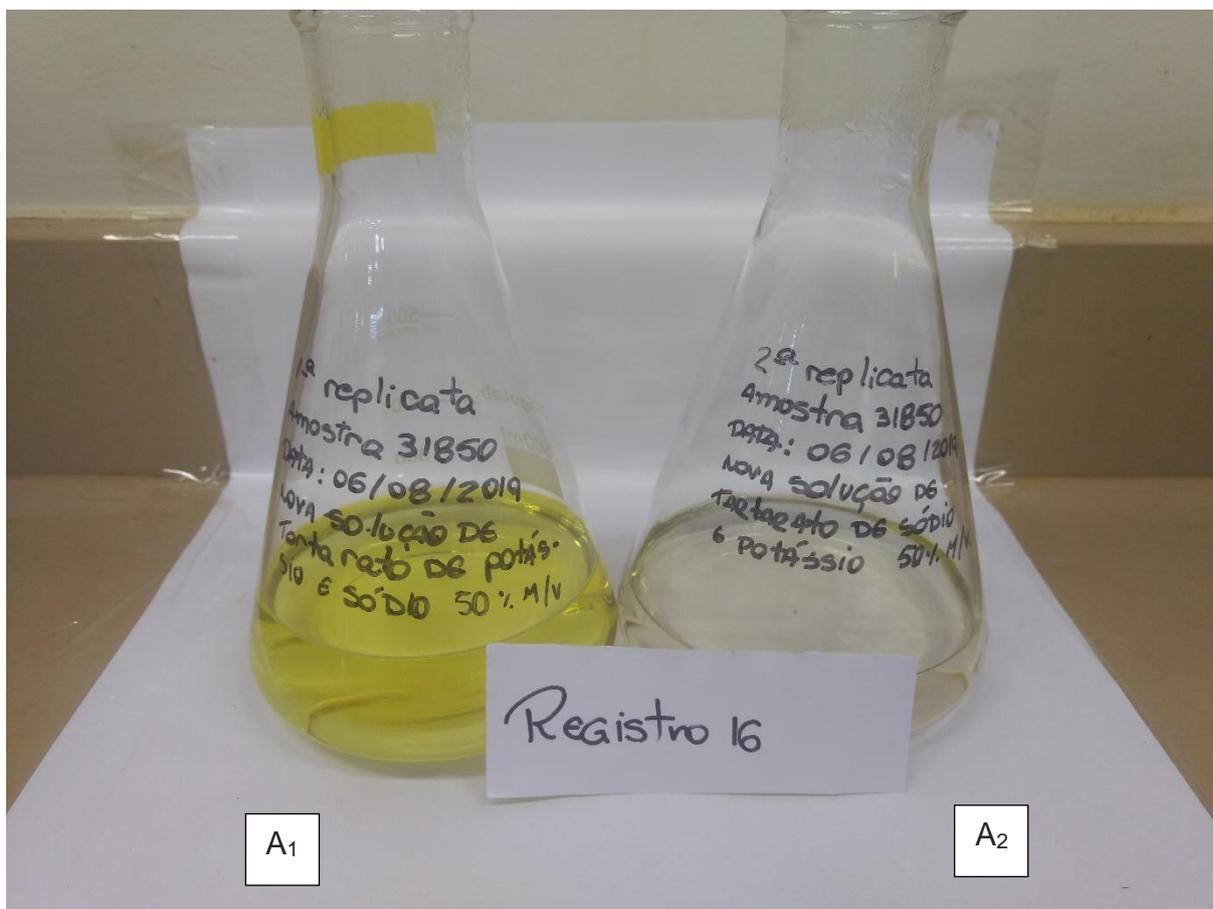


Figura 14 – Solução após a tentativa de titulação utilizando o complexante tartarato de sódio e potássio 50%.

Evitando um gasto de reagentes não foi efetuada nenhuma outra tentativa de titulação foi realizada bem como a amostra do branco.

6.8 – Amostra 31850: teste com a solução de hidrogenofosfato de potássio 50%.

Ao ensaio da realização de testes com mais um complexante:

1ª replicata:

- No erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 70 mL da solução-mãe;
- 100 mL de água destilada foram adicionados;
- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foram adicionados;
- O erlenmeyer foi levado a chapa a 280°C e após a efervescência foi esperado esfriar a temperatura ambiente;
- 20 mL da solução de hidrogenofosfato foi adicionada;

Vale destacar que quando foi adicionado à solução de hidrogenofosfato de potássio como apresenta a Figura 15 imediatamente foi observado a formação de um precipitado de cor branca conforme o erlenmeyer A₁. Por sua vez o erlenmeyer A₂ apresenta apenas as soluções de preparo sem a adição do complexante.

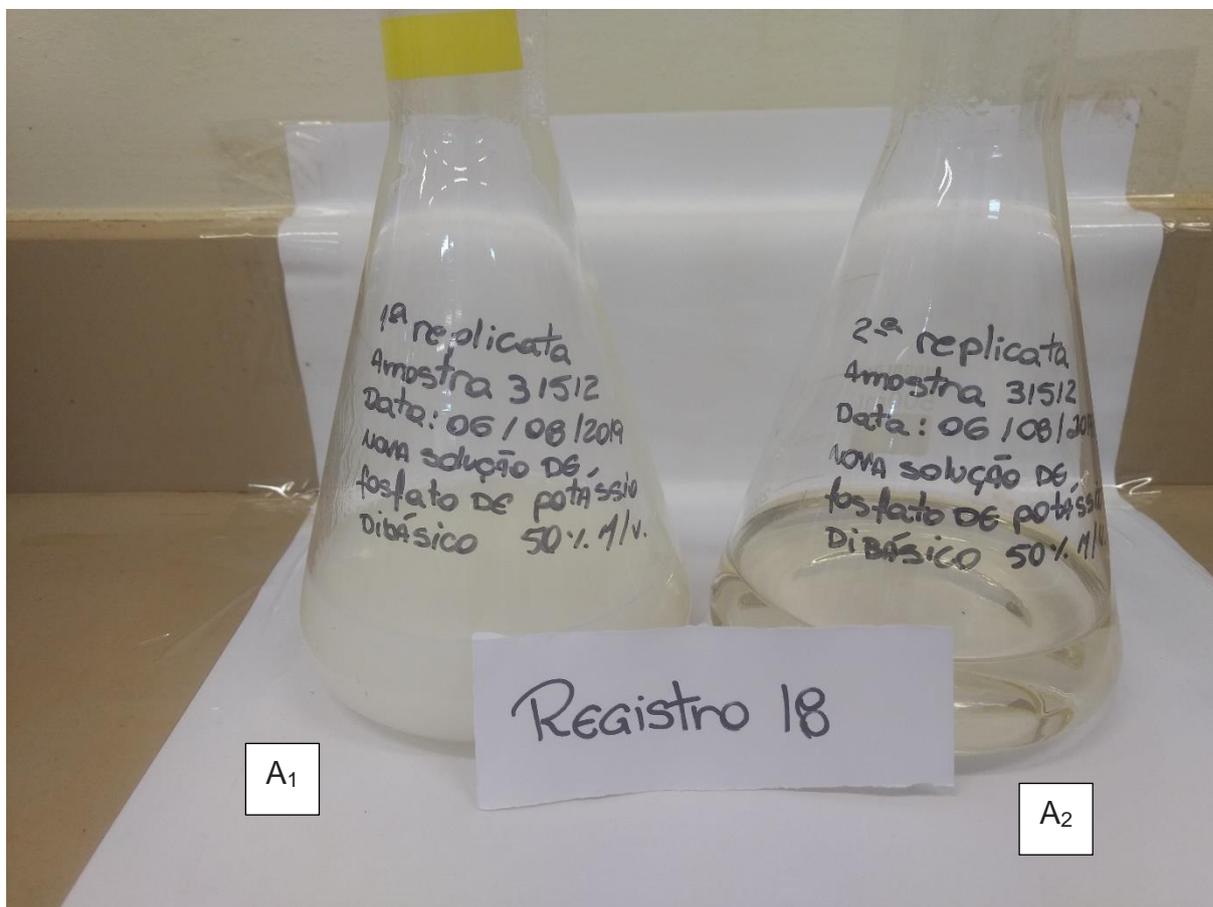


Figura 15 - Adição da solução teste de hidrogenofosfato de potássio 50%.

- 3 gotas de fenolftaleína (viragem 8.2 – 10) foram adicionados;

À medida que a titulação ia sendo realizada, uma coloração marrom foi observada o que evidencia novamente a formação de um precipitado do complexo de hidróxido com o ferro, a coloração rosa só foi evidenciada quando um excesso de titulante foi adicionado $V_a = 32,39$ mL.

Para ratificarmos as observações foi realizada mais uma titulação, pois a complexação aparentou êxito.

2ª replicata:

- No erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 70 mL da solução-mãe;

- 100 mL de água destilada foi incrementada ao erlenmeyer;

- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi então adicionado;
- Foi levado a chapa aquecedora a 280°C;
- Após a efervescência foi registrado 1 min e aguardado esfriar a temperatura ambiente;

Nesta replicata o complexante hidrogenofosfato de potássio foi adicionado lentamente para que se pudesse ser observada a precipitação. A Figura 16 representa a precipitação ao fundo do erlenmeyer e um sobrenadante.

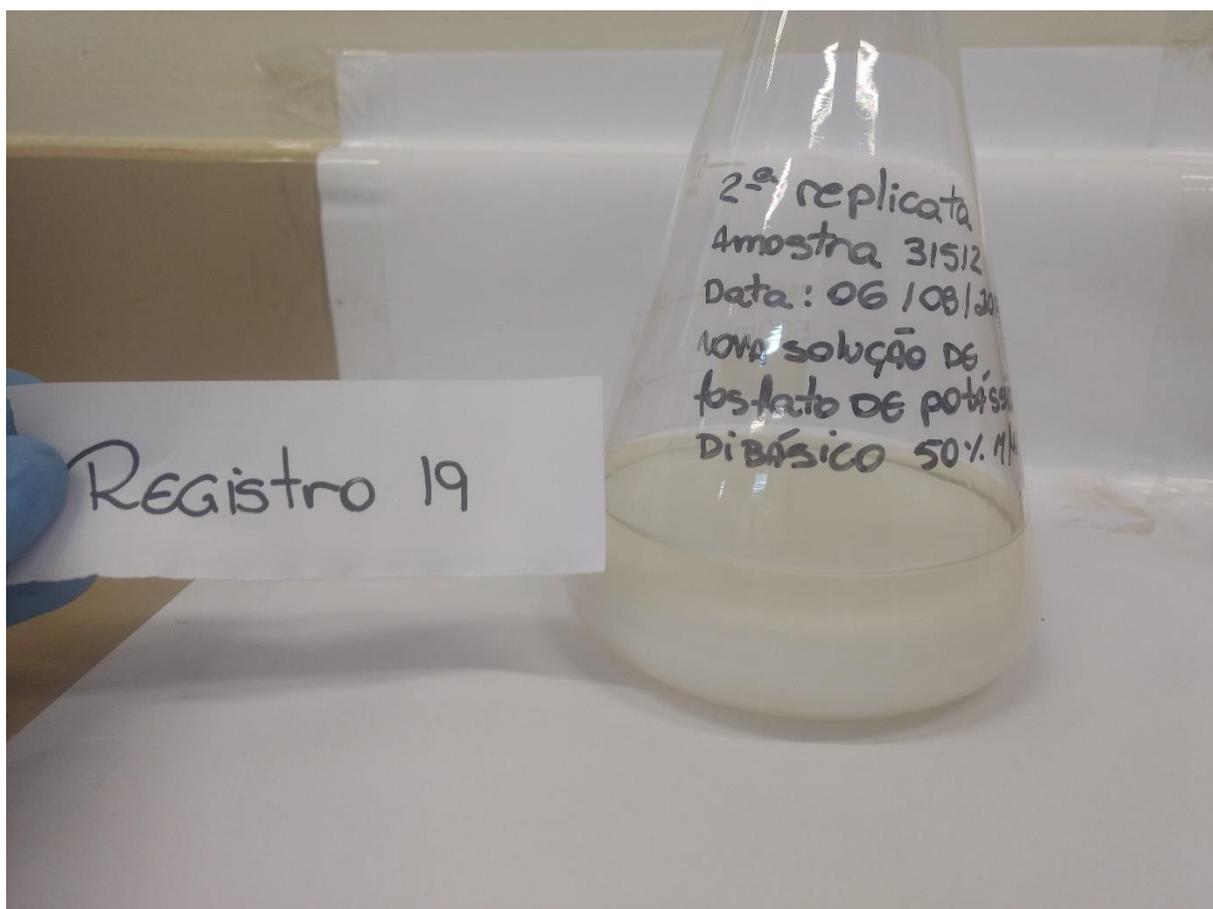


Figura 16 – Apresentação da precipitação com a solução de hidrogenofosfato de potássio 50%.

Novamente a coloração marrom foi notada no erlenmeyer, dificultando a observação do ponto de viragem. Como se obteve um êxito na complexação, porém na titulação não, a amostra do branco foi mesmo assim realizada para efeitos de comparação com o branco.

Amostra do branco:

- Em um erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 100 mL de água destilada;

- 10 mL de ácido sulfúrico 0,25 mol/L foi adicionado ao erlenmeyer;
- Foi levado a chapa a 280°C e após efervescência foi esperado esfriar a temperatura ambiente;
- 20 mL da solução de fosfato foi adicionada e como era de se esperar nenhuma alteração foi observada;

Ao efetuar a titulação foi gasto $V_b = 8,49$ mL, a viragem foi menor do que a observada por exemplo na amostragem com a solução de oxalato de potássio. O que se pode observar com a realização dos ensaios é que as complexações ocorriam de forma eficiente, conforme a própria literatura apresentava, mas uma labilidade intrínseca dos complexos com os ligantes demonstra que à medida que o hidróxido de sódio era adicionado em solução os ligantes se alteravam consumindo nosso titulante e inviabilizando a determinação do ponto de viragem.

Foram feitos testes preliminares com alguns indicadores, verde malaquita, violeta cristal e azul de timol com viragens de 0,2 – 1,8, 0,0 – 1,8 e 1,2 – 2,8 respectivamente. Este estudo pode ser ainda realizado e mais elucidado.

Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo a substituição, ou mesmo a eliminação do complexante fluoreto e, conseqüentemente, a atualização da norma ABNT/NBR nº11176:2013. Conforme apresentado os resultados infelizmente não foi possível ter um êxito na substituição do complexante fluoreto de potássio.

Reagentes como oxalato de potássio, tartarato de potássio, citrato de potássio não formaram precipitado, porém uma alteração da cor da solução foi observada.

Por outro lado, o complexo com hidrogenofosfato de potássio apresentou a formação de um precipitado com coloração branca, indicando inicialmente uma possível eficácia para a titulação, todavia, ao adicionarmos o titulante os metais de Fe e Al consumiam o titulante, provavelmente formando os respectivos hidróxidos, impossibilitando a determinação da acidez livre na amostra.

A utilização de indicadores com diferentes faixas de viragem, até bem ácidas como o violeta cristal e azul de timol apesar de mudarem suas colorações em meios extremamente ácidos que não favorecem a formação de precipitados de hidróxidos não se mostrou eficaz, não sendo possível a remoção dos complexantes do procedimento, sendo que o objetivo deste ensaio foi a eliminação do uso de agente complexante.

Assim, a pesquisa sugere que uma alternativa a ser avaliada comercialmente pelo laboratório central da CAESB até mesmo para agilidade nas análises é a utilização da solução de Sulfato de Alumínio isento de ferro.

Referências bibliográficas

[1] – **Como a Água é tratada. Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal - CAESB.** Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/como-a-agua-e-tratada.html>. Acesso em 3 de março de 2020.

[2] – ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR n° 11176: **Sulfato de alumínio para aplicação em saneamento básico** — Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2013.

[3] – **Portaria do Ministério da Saúde n° 518/2004.** Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em 14 de novembro de 2020.

[4] – CHARLOT, Gaston. “**Les Réactions Chimiques em Solution – L’Analyse Qualitative Minérale**”. 6ª ed. Paris: Masson et Cie,1969.

[5] – BENSADOR, K.; Benammar, S.; Lopicque, F; Nezzal, G. “**Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes.** Journal os Hazardous Materials, **152**, 423-430. 2008.

[6] – BRASIL. **Decreto n° 3.665, de 20 de novembro de 2000.** Dispõe sobre o regulamento para a fiscalização de produtos controlados (R-105). Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d3665.htm>. Acesso em: 29 de maio de 2019.

[7] – David R. Lide, ed., “**CRC Handbook of Chemistry and Physics**” ,88th Edition, Taylor & Francis London, UK, 2007.

[8] – VOGEL, Arthur I. “**Química Analítica Qualitativa**”. 5ª ed. Prol Editora Gráfica Ltda,1981.

[9] – **Tabela de Indicadores ácido-base.** Disponível em: <http://www.fq.pt/tabelas/indicadores-acido-base>. Acesso em 07 de novembro de 2020.

[10] – ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR n° 15784: **Produtos Químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano – Efeitos a saúde** – Requisitos, amostragem e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2017.

[11] – Sigma Aldrich. Disponível em:
https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html?gclid=Cj0KCQjwna2FBhDPArisACAEC_Vt ieHivnyTSJ8PNU-i0H1xV_Af3fAIOQwxMQ3CPXSsbtxBIxx3O2MaAqAiEALw_wcB.
Acessado em 24 de abril de 2021.