



---

## DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ALUMÍNIO EM BANHOS DE ANODIZAÇÃO

ARISTIDES HALL  
MARIA CELESTE RIBEIRO HENRIQUES GODINHO  
Departamento de Química  
Universidade de Aveiro  
3800 Aveiro — Portugal

## INTRODUÇÃO

As transformações económicas, sociais e políticas que ocorreram em Portugal nos últimos anos deram origem a um aumento muito significativo na utilização do alumínio anodizado tanto na decoração de interiores como na construção civil em geral. Resultou daí que a capacidade de extrusão de perfilados de alumínio instalada no país mais do que duplicou nos últimos 5 anos atingindo presentemente cerca de 14 000 ton/ano. A indústria transformadora consome, além dessa, uma quantidade adicional menos importante de perfilados importados.

Todo esse alumínio é submetido a um conjunto de processos de tratamento da superfície que inclui, quase sempre, as seguintes fases: polimento, desengorduramento, oxidação anódica, coloração e colmatagem. De todas estas operações é a oxidação anódica a que se reveste de maior importância por ser a que confere ao alumínio uma excelente resistência aos ataques dos agentes atmosféricos, característica essa que torna possível a sua utilização na construção civil. As restantes operações podem considerar-se complementares tendo por fim a obtenção de um filme anódico de características mecânicas e químicas superiores e a formação de superfícies esteticamente mais apreciadas.

O acréscimo na produção de perfilados foi naturalmente acompanhado por igual expansão na capacidade de anodização. Mas enquanto que a perfilação é preferencialmente executada em unidades de grande capacidade outro tanto se não passa com a anodização. Esta é frequentemente feita em instalações de reduzida dimensão muitas vezes ligadas a pequenas indústrias transformadoras com o objectivo principal de satisfazer as suas necessidades internas. Essas instalações são habitualmente operadas por pessoal sem qualquer preparação técnico-científica a quem faltam os conhecimentos mais elementares de química, electricidade e metalurgia. A consequência mais importante dessa situação é a obtenção de rendimentos reduzidos, produtos de qualidade inferior e desperdícios de grandes volumes de soluções caras muitas vezes recuperáveis pelo simples ajustamento de uma concentração ou pela correcção de um pH ou de uma temperatura. Várias alternativas existem para a composição dos banhos de anodização. Essa variedade procura dar satisfação a necessidades específicas inerentes a utilizações mais especializadas do alumínio. Contudo,

para o tratamento do alumínio destinado aos usos correntes da construção civil, usa-se habitualmente o banho de ácido sulfúrico. Este banho é uma solução aquosa de ácido sulfúrico, com uma concentração que pode situar-se entre os 120 e os 220 g/l, à qual são por vezes adicionados sulfatos alcalinos destinados a aumentar a conductividade. O mesmo efeito se obtém pela adição de uma percentagem adequada de um banho de anodização usado onde o catião dominante é o alumínio [1]. Durante o processo de anodização ocorre simultaneamente a formação e dissolução de um filme de alumina. A velocidade de crescimento do filme depende da densidade da corrente, da temperatura da solução e da concentração do ácido sulfúrico. Uma concentração elevada deste provoca uma excessiva dissolução da alumina. Quando a concentração de alumínio na solução ultrapassa os 15 g/l o filme começa a adquirir características indesejáveis para a subsequente coloração as quais estão relacionadas com a geometria e dimensões das células de alumina formadas.

O alumínio usado na construção civil tem uma composição que é praticamente independente da sua origem, dada a semelhança das normas nacionais que regulam essa composição nos diversos países produtores. A liga habitualmente usada na perfilação contém pelo menos 98% de Al sendo os restantes 2% formados por impurezas das quais as mais abundantes são Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ti e Zn, nenhuma delas ultrapassando contudo os 0,75%, (cf. as normas BS 1470 (Reino Unido), DIN 1735 (Alemanha Federal), NF A 50-411 (França), UNI 3569-66-3570 (Itália), AA 6063 (E.U.A.)). Outras ligas mais pobres em alumínio ( $\approx 95\%$ ) são usadas na fabricação de acessórios diversos que também são anodizados. Mas como a massa dessas ligas que é tratada por qualquer anodização é desprezável em face da massa da liga referida acima pode concluir-se que os dois parâmetros que interessa controlar quimicamente num banho de anodização são as concentrações de ácido sulfúrico e de alumínio. Vários têm sido os métodos usados para medir aqueles dois parâmetros. A sua escolha reflecte a dimensão técnica e económica da empresa e o cuidado exigido no controlo de qualidade do produto acabado. A dosagem do ácido sulfúrico tem sido feita por potenciometria, após a adição de um agente condicionante [2], por titulação em meio

aquoso [3] ou parcialmente orgânico [4] ou ainda a partir da densidade da solução [5]. A dosagem do alumínio tem sido feita colorimetricamente com aluminão [6], gravimetricamente na forma de fosfato [7] e titrimetricamente com EDTA e contratitulação com Zn [8]. Um refinamento deste método destrói o complexo Al-EDTA pela adição de floretião e determina o alumínio medindo a concentração do EDTA libertado [8] ou do fluretião em equilíbrio na solução [2, 9]. Um conjunto de métodos potenciométricos e polarográficos que permite fazer uma análise mais completa dos banhos de anodização foi descrita por GREYER [10].

A aplicação de qualquer um dos métodos acima descrito nas pequenas instalações existentes em Portugal encontra dois tipos de problemas. Um resulta da dificuldade que a maioria das empresas têm em adquirir o equipamento indispensável e em montarem um pequeno laboratório de apoio. O outro consiste na impossibilidade que elas têm em treinarem ou contratarem um técnico qualificado que saiba operar o equipamento, preparar soluções, fazer as análises e indicar as medidas correctivas aconselháveis.

Este trabalho pretende indicar um método muito simples que permite a qualquer individuo possuindo apenas a instrução básica e usando só titrimetria com indicadores corados realizar as duas análises indispensáveis a proceder consequentemente.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todas as titulações foram realizadas com agitação mecânica sendo os valores de pH obtidos com um medidor Metrhom, modelo E520, equipado com um eléctrodo de vidro combinado. As soluções foram preparadas com produtos de qualidade «puro», sem purificação adicional, sendo as soluções padrão padronizadas pelos métodos correntes. Os padrões primários eram de qualidade analítica. O indicador negro de eriocromo T foi disperso em cloreto de sódio na proporção de 1:300 e a mistura aplicada na forma sólida.

O ácido sulfúrico contido em soluções aproximadamente  $0,15 \text{ mol l}^{-1}$  foi determinado por titulação com soluções  $0,3 \text{ mol l}^{-1}$  em amoníaco ou em hidróxido de sódio após adição de quantidades crescentes de sulfato de alumínio, por forma a cobrir a gama de concentrações habitualmente

encontradas na indústria, e de quantidades constantes de fluoreto de sódio ou de potássio. O termo do ensaio foi detectado simultaneamente através da curva de titulação e da mudança de cor do azul de bromotimol.

Novas amostras de soluções de ácido sulfúrico e alumínio foram neutralizadas com uma das bases, adicionadas de excesso de EDTA e contratituladas com soluções padrão de Zn usando negro de eriocromo T como indicador. Nos casos em que foi usado o hidróxido de sódio adicionou-se ainda um tampão de amónia-amonião que manteve o pH na região 8-10 durante todo o ensaio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fig. 1 mostra o efeito da adição de fluoreto de sódio e de sulfato de alumínio, isoladamente, na curva de titulação do ácido sulfúrico com a amónia. As alterações das curvas B e C relativamente a A são facilmente interpretadas tendo em conta que,  $pK_a(\text{HF}) = 3,2$  [11], que para o  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  são  $pK_{a1} = 4,9$ ,  $pK_{a2} = 5,0$  e  $pK_{a3} = 5,7$  [12] e que  $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,3$  [11]. A titulação representada na curva B da figura é acompanhada de formação de precipitado de hidróxido de alumínio que absorvendo o indicador torna a cor da solução inaracterística.

Quando à solução de ácido sulfúrico se adiciona simultaneamente fluoreto de sódio e sulfato de alumínio a curva de titulação com amónia toma o aspecto apresentado na fig. 2a. De notar o aparecimento de um ombro na região de pH à volta de 5 na qual ocorre a formação de um precipitado que por dispersão de raios X se verificou ser de hexafluoroaluminato de sódio. O ombro mantém-se inalterado quando as soluções não contêm  $\text{CO}_2$  e a titulação é feita em atmosfera de azoto. O tamanho do ombro na escala de pH varia com a quantidade de alumínio presente e com a velocidade de adição de base podendo estender-se até pH próximo de 7. Isso poderá significar uma cinética de formação do precipitado relativamente lenta.

A curva de titulação obtida quando se usa hidróxido de sódio em vez de amoníaco é semelhante à anterior, fig. 2b, diferindo apenas no ramo correspondente à região alcalina. No entanto a quantidade de hexafluoroaluminato de sódio obtido nessas condições é bastante maior do que no primeiro caso.

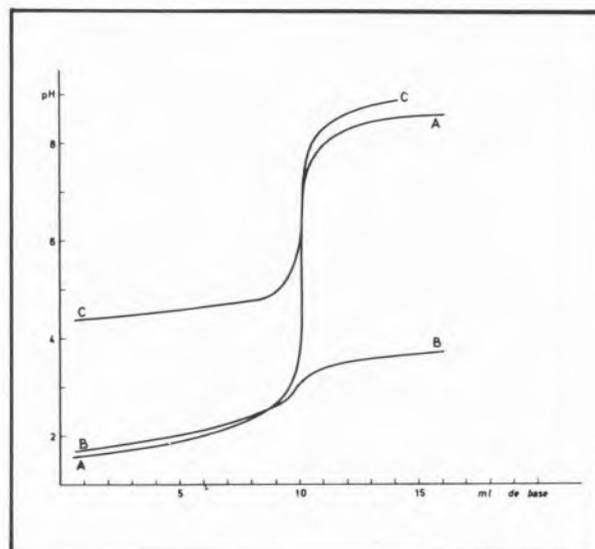


Fig. 1

Titulação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{NH}_3$  em soluções com concentrações equivalentes

- A. 10ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- B. 10ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1ml de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  a 60%
- C. 10ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10ml de NaF a 1%

A alteração na forma da curva de titulação causada pela precipitação do alumínio torna-se inconveniente quando se pretende fazer a detecção do ponto termo com um indicador de ácido base já que nessas condições pode aumentar o volume de solução titulante correspondente à zona de viragem tornando assim a titulação menos precisa. Essa dificuldade é facilmente ultrapassada eliminando o sódio da solução. Na verdade, a curva de titulação de ácido sulfúrico com amónia na presença de alumínio e de fluoreto de potássio, fig. 2c, já não apresenta o ombro acima referido e nela não ocorre a formação de qualquer precipitado até concentrações de alumínio de  $1 \text{ g l}^{-1}$ , correspondentes a  $25 \text{ g l}^{-1}$  em condições reais já que a amostra para ensaio é habitualmente diluída 25 vezes.

O termo do ensaio pode ser determinado com uma precisão de 1 a 2 gotas da solução titulante desde que se use um padrão de cor do indicador preparado com um tampão de  $\text{pH} = 7$  e de força iónica aproximadamente  $1 \text{ mol l}^{-1}$ . O erro correspondente àquela precisão é perfeitamente aceitável na indústria de anodização onde variações inferiores a  $5 \text{ g l}^{-1}$  na concentração do ácido sulfúrico não alteram apreciavelmente os outros parâmetros de controlo

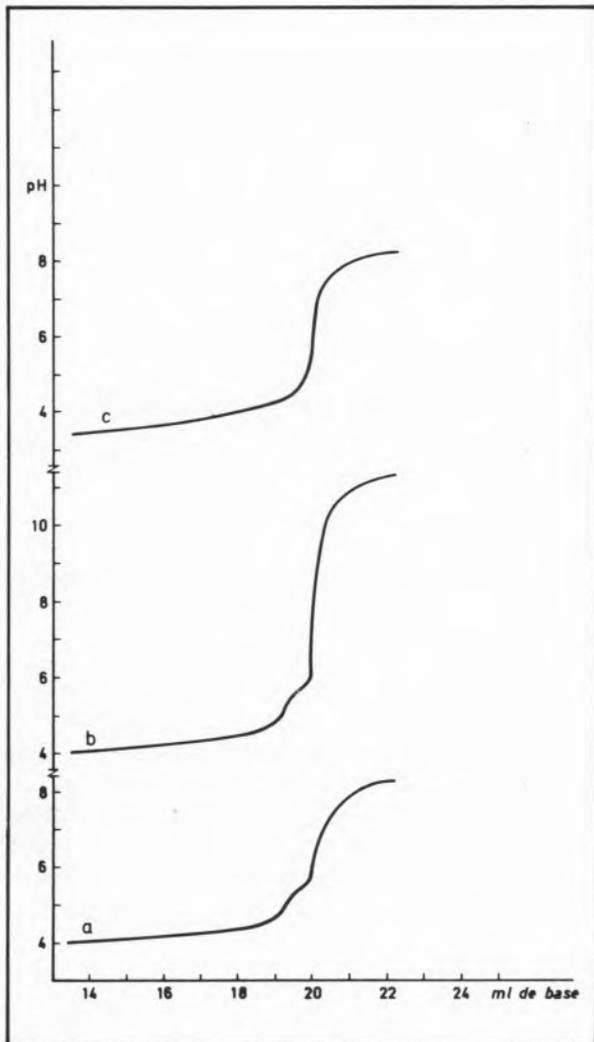


Fig. 2

Curvas de neutralização de  $H_2SO_4$   $0,15 \text{ mol l}^{-1}$  com  $NH_3$  ou  $NaOH$   $0,3 \text{ mol l}^{-1}$  na presença de igual volume de  $NaF$  ou  $KF$  a 1% e de 1ml de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  a 60%

a. 20ml  $H_2SO_4$  + 20ml  $NaF$  + 1ml  $Al$  +  $NH_3$

b. 20ml  $H_2SO_4$  + 20ml  $NaF$  + 1ml  $Al$  +  $NaOH$

c. 20ml  $H_2SO_4$  + 20ml  $KF$  + 1ml  $Al$  +  $NH_3$

da formação do filme anódico, nomeadamente a densidade de corrente, o regime de arrefecimento e o tempo de anodização.

A determinação do alumínio na presença do ácido sulfúrico foi feita por adição de excesso de EDTA e contratitulação desse excesso com zinco. A tamponeização da solução foi conseguida usando uma toma igual à que se usou na determinação de ácido sulfúrico e adicionando o dobro da solução de amoníaco que se gastou nesse ensaio. Esta aliás é a segunda grande vantagem de usar amónia como solução titulante, a primeira sendo evitar a

precipitação do hexafluoroaluminato de sódio que ocorreria se se usasse o habitual hidróxido de sódio. Algumas das impurezas atrás indicadas reagem igualmente com o EDTA introduzindo, por essa via, um erro na determinação do alumínio. Esse erro é, no entanto, da ordem de grandeza do erro experimental, já que as concentrações do alumínio em diversos banhos de anodização determinadas por este método ou por absorção atômica nunca diferiram entre si em mais de 0,1%. Isto mostra que na gestão dos banhos de anodização correntes se não torna necessário o refinamento de destruir o complexo  $Al$ -EDTA com fluoretião [2] e determinar o alumínio libertado pela medida do fluoretião livre ou pela titulação do EDTA libertado [8].

O trabalho que se acaba de relatar mostra ser possível fazer o controlo dos dois parâmetros mais importantes dos banhos de anodização correntes com apenas duas titrimetrias simples usando indicadores corados para a determinação dos pontos termo dos ensaios. Estes ensaios podem ser feitos com material muito económico e não exigem preparação científica especial estando assim ao alcance de todas as unidades industriais de anodização, por mais modestas que sejam. É com essas unidades em mente que os autores prepararam uma descrição pormenorizada do método que se descreve em anexo a esta nota.

Os autores agradecem à Eng.<sup>a</sup> Adelinda Alves do Departamento de Geociência da Universidade de Aveiro a execução das análises de raios X.

Recebido 15.Outubro.1979

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. WRZECIAN, «Pratique de L'Oxydation Anodique et des Traitements Annexes sur l'Aluminium et ses Alliages», Editions EPI, (1964).
- [2] F. TOBIAS, *Aluminium (Duesseldorf)*, **48**(6), 431-2 (1972).
- [3] S. SASAKI, T. HAH, K. FUKUSHIMA, *Japan Analyst* **23**(9), 1069-1071 (1974).
- [4] E. A. SHISHGVA, L. V. ANTONENKO, *Ref. Zh. Khim*, Abst. 12L303 (1973).
- [5] H. C. CHEN, *Chem. Abst.* **88**, 1148069 (1978).

- [6] T. N. KUMOVA, L. A. MUSIKHINA, V. P. USACHEVA, *Analyt. Abst.* **31**(3), 3B/63, (1976).
- [7] M. LANGO, D. LANGO, *Chemia Analit.* **21**(5), 1171-1174, (1976).
- [8] V. N. TIKHONOV, V. A. BUDNICHENKO, *Zh. Anal. Khim.*, **29**(5), 868-76, (1974).
- [9] J. WOLNA, *Rudy Met. Niezelaz.* **22**(12), 707-709, (1977).
- [10] C. GREYER, *Oberflache-Surface*, **15**(10), 301-306, (1974).
- [11] T. MOELLER, «Qualitative Analysis», McGraw-Hill, 1958.
- [12] C. F. BAES, R. E. MESMER, «The Hydrolysis of Cations», Wiley, 1976.

## MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ALUMÍNIO EM BANHOS DE ANODIZAÇÃO

### 1 — APLICAÇÃO

Este método aplica-se a banhos de anodização pelo ácido sulfúrico que trabalhem com concentrações de ácido entre 100 e 250 g l<sup>-1</sup>.

### 2 — SUMÁRIO DO MÉTODO

2.1 — Num primeiro ensaio, após a adição de flúoretio para complexar o alumínio, titula-se o ácido sulfúrico com amónia. O termo do ensaio é indicado por meio da mudança de cor do azul de bromotimol.

2.2 — Em ensaio separado a amostra é primeiro neutralizada e depois tamponizada com amónia, é adicionado mais EDTA que o necessário para complexar todo o alumínio e o excesso de EDTA é titulado com zinco. O termo do ensaio é indicado pela mudança de cor do negro de eriocromo T.

### 3 — AMOSTRAGEM

A amostra deve ser colhida por imersão manual de uma garrafa de vidro bem lavada, usando luva de borracha ou plástico. Mergulhar a garrafa de boca para baixo por forma a evitar a entrada nela da camada superficial de petróleo. Inverter a garrafa dentro do banho e deixar encher. Rolhar, preferivelmente com rolha de borracha, e lavar bem com água corrente o exterior da garrafa.

### 4 — INTERFERÊNCIAS

A determinação do alumínio é afectada pela presença de outros componentes das ligas de alumínio usado tais como Mg, Fe, Cu e Zn. Nas ligas mais correntes, nomeadamente nas que satisfazem as especificações BS 1470 (Reino Unido) DIN 1735 (Alemanha Federal) NFA 50-411 (França) UNI 3569-66-3570 (Itália) e AA 6063 (Estados Unidos), essas interferências não são importantes. Noutras ligas mais ricas em impurezas que formem complexos com o EDTA, a concentração de alumínio determinada, expressa em gramas por litro, pode considerar-se como sendo um pouco

menor que a soma da de todos os metais presentes na solução e que resultaram do processo de anodização.

### 5 — MATERIAL

- 1 suporte para duas buretas;
- 2 buretas, graduadas em 0,1 ml, com capacidade de 25, 30 ou 50 ml. Se as buretas tiverem torneira esta deverá ser de plástico. Se não tiverem torneira serão necessárias duas pinças de Mohr, duas pontas de pipeta em vidro e tubo de borracha flexível com diâmetro interno compatível com as buretas e as respectivas pontas;
- 6 pipetas volumétricas (pipetas de bola) de 10 ml;
  - 1 balão volumétrico de 1 litro com rolha;
  - 1 balão volumétrico de 250 ml com rolha;
  - 2 copos de vidro (copos de precipitados) de 250 ou 400 ml;
  - 1 pote de vidro ou plástico, com torneira, com capacidade de 10 ou 20 litros para água destilada ou desionizada;
  - 1 frasco de plástico com esguicho para água destilada ou desionizada;
  - 1 pera de enchimento de pipetas;
  - 1 espátula pequena.

### 6 — REAGENTES

6.1 — Solução padrão de ácido sulfúrico de concentração C<sub>0</sub> gl<sup>-1</sup>.

Adoptar uma das três soluções seguintes:

6.1.1. — Lavar bem com água da torneira um garrafão de 5 litros, de vidro e com rolha de borracha. Enxaguá-lo seguidamente três vezes com água destilada deixando escorrer bem de cada vez. Enchê-lo até cerca de 2/3 com água destilada. Adicionar-lhe duas vezes 10 ml de ácido sulfúrico concentrado a 98% (do que é usado para preparar o banho), medidos por pipeta que é cheia com auxílio da pera de borracha. Agitar após a adição de cada pipeta. Após a adição das 2 pipetas de ácido deixar arrefecer até ficar à temperatura ambiente e seguidamente acabar de encher o garrafão com água destilada e agitar de novo. Esta solução é aproximadamente 0,07 mol l<sup>-1</sup> ou seja contém cerca de

7 g de ácido sulfúrico por litro. Uma amostra desta solução deve ser mandada analisar, num laboratório qualificado, quanto à concentração em ácido sulfúrico.

6.1.2 — Adquirir num fornecedor de reagentes para laboratório uma solução padrão de ácido sulfúrico. Essas soluções são habitualmente fornecidas em ampolas e terão que ser diluídas. Proceder segundo as instruções do fabricante.

6.1.3 — mandar preparar num laboratório qualificado 5 litros de uma solução padrão de ácido sulfúrico contendo 7 g por litro.

#### 6.2 — Solução de amoníaco (amónia)

Adquirir um frasco de amónia concentrada a 27%. Medir por pipeta (com auxílio da pera de enchimento) 10 ml de amónia concentrada, transferi-los para um balão de um litro e adicionar água destilada ou desionizada até o traço. Agitar e transferir para um frasco bem lavado. Esta solução é aproximadamente 0,14 mol l<sup>-1</sup>. Manter o frasco, bem rolhado, em lugar fresco. Antes de fazer cada ensaio, como descrito em 7, verificar se o volume existente no frasco é suficiente. Se não for preparar nova solução. Cada ensaio gastará cerca de 100 ml desta solução.

#### 6.3 — Soluções padrão de EDTA e de zinco.

Mandar preparar num laboratório qualificado 5 litros de cada uma das seguintes soluções:

6.3.1 — 0,03 mol l<sup>-1</sup> em EDTA, sal dissódico.

6.3.2 — 0,03 mol l<sup>-1</sup> em zinco. Designar esta concentração por C<sub>1</sub> mol l<sup>-1</sup>.

Ver notas 1 e 2.

#### 6.4 — Solução de fluoreto de potássio.

Adquirir um frasco de fluoreto de potássio. Pesar 10 g desse sal. Com o auxílio de um funil de papel de lastro deitar esses 10 g no balão de 1 litro. Juntar água destilada ou desionizada até 2/3 e agitar até que o sal se dissolva completamente. Ajustar o volume até à marca e agitar bem. Transferir a solução para um frasco de plástico bem lavado e rolhado.

#### 6.5 — Indicadores

6.5.1 — Adquirir ou mandar preparar em laboratório qualificado 25 ml de solução de azul de bromotimol com a concentração de 1 g l<sup>-1</sup>. Manter esta solução num frasco contagotas.

6.5.2 — Mandar preparar em laboratório qualificado 50 g duma mistura de 1 parte de negro de eriocromo T para 200 partes de cloreto de sódio. A mistura deve ser bem moída e homogenizada em almofariz e mantida em frasco bem rolhado.

#### 6.6 — Tampão

Mandar preparar em laboratório qualificado 1 litro de um tampão de pH entre 6,5 e 7,0 adicionado de umas gotas de clorofórmio como preservante. Este frasco deve ser mantido em lugar fresco e escuro.

## 7 — PROCEDIMENTO

### 7.1 — Lavagem do material

Todo o material de vidro usado nas análises deve ser previamente lavado com água da torneira contendo 1 a 2% de um detergente líquido, a que se segue lavagem com água corrente e pelo menos três passagens com água destilada ou desionizada. O material deve ser escorrido, seco ao ar de boca para baixo e guardado nessa posição em lugar livre de poeiras. As pipetas, buretas e balões volumétricos, depois da última passagem com água destilada, podem ser passados com álcool, deixados escorrer e secos ao ar, preferivelmente em posição vertical. A secagem é assim mais rápida. Logo após a sua utilização todo o material deve ser lavado como acima se indica.

### 7.2 — Titulação da solução de amoníaco

7.2.1 — Encher uma bureta com a solução de amoníaco 6.2, retirar o ar da ponta e anotar a posição do menisco.

7.2.2 — Medir, com uma pipeta 10 ml da solução de ácido sulfúrico 6.1 e despejá-lo num copo; adicionar-lhe 10 ml, medidos por pipeta, da solução de fluoreto de potássio 6.4 e 2 gotas do indicador 6.5.1.

7.2.3 — Deitar, noutro copo igual, solução tampão 6.6 até ter aproximadamente o dobro do volume medido em 7.2.2 (usar a altura do líquido como referência) e juntar -lhe igual número de gotas de indicador. Agitar e colocar este copo sobre um papel branco.

7.2.4 — Colocar o copo referido em 7.2.2 sob a bureta e meter-lhe por baixo uma folha de papel branco. Deixar cair no copo a solução da bureta, devagar e agitando sempre, até que a cor seja igual à preparada em 7.2.3. Anotar a posição do menisco.

7.2.5 — Calcular o volume de amónia gasto, V<sub>01</sub>, da diferença entre as duas posições do menisco. Todos os volumes devem ser expressos em mililitros.

7.2.6 — Despejar o copo em que se fez o ensaio 7.2.4, lavá-lo com água da torneira e água destilada ou desionizada e utilizá-lo de novo sem o secar nem o limpar.

7.2.7 — Repetir os passos 7.2.2 a 7.2.6, determinando assim novo volume V<sub>02</sub>.

7.2.8 — Calcular a média dos dois volumes V<sub>01</sub> e V<sub>02</sub>.

$$V_0 = (V_{01} + V_{02})/2$$

### 7.3 — Diluição da amostra

Com auxílio da pera de enchimento de pipetas medir 10 ml da solução a ensaiar, colhida em 3, deitá-la num balão de 250 ml, juntar água destilada ou desionizada até à marca e agitar.

### 7.4 — Titulação do ácido sulfúrico da amostra

7.4.1 — Repetir 7.2.1.

7.4.2 — Medir, com uma pipeta, 10 ml da amostra diluída 7.3, adicionar-lhe 10 ml da solução de fluoreto de potássio 6.4 e 2 gotas de do indicador 6.5.1.

7.4.3 — Executar os passos indicados de 7.2.4 a 7.2.6 calculando assim um volume  $V_{11}$ .

7.4.4 — Repetir 7.4.2 e 7.4.3 determinando novo volume  $V_{12}$ .

7.4.5 — Calcular a média de  $V_{11}$  e  $V_{12}$ .

$$V_1 = (V_{11} + V_{12})/2$$

7.5 — Titulação da solução de EDTA

7.5.1 — Encher outra bureta com a solução padrão de zinco 6.3.2, retirar o ar da ponta e anotar a posição inicial do menisco.

7.5.2 — Medir para um copo, com pipeta, 10 ml da solução de EDTA 6.3.1 e 10 ml da solução de ácido sulfúrico 6.1. Adicionar com a espátula uma pitada do indicador 6.5.2 e deixar cair da bureta com amônia duas vezes o volume  $V_0$ , calculado em 7.2.8, da solução de amoníaco 6.2. Agitar bem. A solução deve ter uma cor azul. Se a cor não for bem visível contra papel branco adicionar mais outra pitada do indicador 6.5.2.

7.5.3 — Colocar o copo preparado em 7.5.2 sob a bureta preparada em 7.5.1 e meter-lhe por baixo um pedaço de papel branco. Deixar cair da bureta para o copo, lentamente e com agitação permanente, a solução de zinco 6.3.2 que ela contém até aparecer a cor vermelho-avinhado. Da posição inicial e final do menisco na bureta calcular o volume gasto,  $V_{21}$ .

7.5.4 — Lavar o copo como indicado em 7.2.6.

7.5.5 — Repetir os passos 7.5.2 a 7.5.4 calculando o volume gasto no segundo ensaio  $V_{22}$ .

7.5.6 — Calcular a média de  $V_{21}$  e  $V_{22}$ .

$$V_2 = (V_{21} + V_{22})/2$$

7.6 — Titulação do alumínio da amostra diluída.

7.6.1 — Repetir 7.5.1.

7.6.2 — Medir para o copo, com pipetas, 10 ml da solução diluída do banho 7.3, 10 ml da solução de EDTA 6.3.1, uma pitada do indicador 6.5.2 e o dobro do volume  $V_1$  da solução de amoníaco 6.2. Agitar bem. A cor azul deve ser bem visível. Se não for adicionar mais uma pitada do indicador 6.5.2. É indispensável adicionar o indicador após a adição do EDTA. Se, apesar disso, a cor ficar avinhada em vez de azul, lavar o copo e repetir este parágrafo mas medindo mais uma pipeta de 10 ml da solução de EDTA 6.3.1. Em geral não serão necessárias mais do que duas pipetas de 10 ml. Designar por  $V_3$  o volume total da solução de EDTA 6.3.1 medida para o copo.

7.6.3 — Repetir 7.5.3 e 7.5.4 determinando assim o volume  $V_{41}$ .

7.6.4 — Repetir 7.5.5 e 7.5.6 e determinar o volume  $V_{42}$  e a média.

$$V_4 = (V_{41} + V_{42})/2$$

## 8 — CÁLCULOS

8.1 — Cálculo da concentração de ácido sulfúrico no banho.

$$C_3 = 25 C_0 \frac{V_1}{V_0} \text{ g l}^{-1}$$

8.2 — Cálculo do ácido sulfúrico concentrado a 98%,  $V_a$ , que é preciso adicionar ao tanque para obter um banho com a concentração desejada de  $C_4$  g l<sup>-1</sup>. Represente-se o volume do tanque por  $V_T$  litros.

Volume de ácido

$$V_a = V_T \frac{C_4 - C_3}{1800 - C_3} \text{ litros}$$

ou seja

Peso de ácido a 98%

$$P = 1,836 V_T \frac{C_4 - C_3}{1800 - C_3} \text{ kg}$$

Se o tanque estiver tão cheio que já não caiba o volume de  $V_a$  litros, antes de começar a juntar  $V_a$  despejar do banho existente a quantidade necessária para que esse volume caiba.

Se depois de adicionado  $V_a$ , o tanque ainda não ficar cheio, isto é, tiver um volume menor que  $V_T$ , proceder do seguinte modo. Calcular o volume que falta para encher o tanque a partir das dimensões deste expressas em decímetros. Esse volume, a que se chama  $V'$  litros é:

$$V' = \text{comprimento} \times \text{largura} \times \text{altura que falta encher}$$

Acrescentar ao tanque um volume adicional de ácido a 98%.

$$V'_a = V' \frac{C_3}{1800} \text{ litros}$$

ou o peso

$$P = 1,836 V' \frac{C_3}{1800} \text{ kg}$$

e acabar de encher com água. Ver nota 3.

8.3 — Cálculo da concentração de alumínio no banho

$$C_5 = 67,5 C_1 \left( \frac{V_2 V_3}{10} - V_4 \right) \text{ g l}^{-1}$$

8.4 — Preparação de um banho novo com restos de um velho.

8.4.1 — Seja  $C_6$  a concentração inicial de alumínio que se deseja ter no banho novo (por exemplo 3 g l<sup>-1</sup>). O volume da solução velha que se deve deixar no tanque é

$$V_R = V_T \frac{C_6}{C_5} \text{ litros}$$

8.4.2 — A quantidade de ácido sulfúrico a 98% que se deve adicionar é:

volume de ácido sulfúrico a 98%

$$V_N = \frac{V_T C_4 - V_R C_3}{1800} \text{ litros}$$

ou seja

peso de ácido sulfúrico a 98%

$$P_N = (V_T C_4 - V_R C_3) \text{ kg}$$

Perfazer o volume  $V_T$  com água.

NOTA 1 — Quantidades pequenas das soluções contidas em garrafas, devem ser transferidas para frascos de vidro ou de polietileno, bem lavados e que tenham rolhas de borracha ou de plástico. Sempre que se usa uma solução nova ou um frasco novo deve este ser enxaguado pelo menos duas vezes com pequenas porções da nova solução deixando escorrer bem após cada enxaguadura. O tamanho dos frascos deve ser escolhido por forma que o operador seja capaz de segurá-lo e manobrá-lo bem com uma só mão.

NOTA 2 — Mesmo que inicialmente as duas soluções tenham exactamente a mesma concentração pode acontecer que a de EDTA varie ligeiramente com o tempo.

NOTA 3 — Quando se preparam soluções de ácido sulfúrico concentrado em água deve-se sempre adicionar o ácido à água, devagar e com agitação abundante, para evitar o aquecimento exagerado de porções da solução o qual pode provocar explosões muito perigosas.

Ao preparar soluções novas deve pois proceder-se do seguinte modo:

- Calcular o volume de ácido concentrado que é necessário usar;
- Calcular, por diferença para o volume total do tanque  $V_T$ , o volume de água;
- Deitar primeiro no tanque 2/3 a 3/4 da água e juntar seguidamente todo o ácido concentrado que se tem de adicionar;
- Acertar o nível final com água.

Como a solução terá ficado quente convirá preparar a solução ao fim de um dia de trabalho, deixar o arrefecimento a trabalhar de noite, e fazer um último ajuste do nível, se necessário, no dia seguinte pela manhã.

#### NOTA DO EDITOR

Na versão original, o texto a publicar era apenas constituído pela primeira parte desta nota tal como se apresenta (págs. 104-108).

Atendendo a que é nossa opinião que este tipo de trabalhos pode ter grande interesse, convidámos os autores a publicarem o texto completo.

Futuramente, procederemos em relação a trabalhos desta índole de acordo com o procedimento inicialmente proposto pelos autores: o trabalho poderá ser publicado como nota mas a técnica experimental pormenorizada só será enviada aos leitores que o solicitem