

TMUP  
6  
1999

MARTA ESPREGUEIRA CRUZ FREIRE THEMUDO  
LICENCIADA EM QUÍMICA F.C.U.P.

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE KARL FISCHER A  
MATERIAIS QUE SÓ LIBERTAM ÁGUA A  
TEMPERATURAS ELEVADAS**

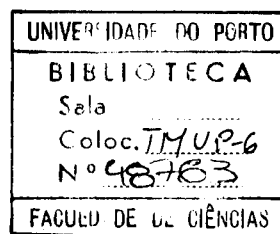
*DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA  
NA FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO*

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO  
1999**

QD111  
THEm A  
1999

MARTA ESPREGUEIRA CRUZ FREIRE THEMUDO

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE KARL FISCHER A MATERIAIS QUE SÓ LIBERTAM  
ÁGUA A TEMPERATURAS ELEVADAS



PORTO  
1999

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Doutor Aquiles Barros, meu supervisor, pela sua dedicação e pela forma com que sempre apoiou este trabalho.

À Doutora Margarida Bastos, co-supervisora, pela sua disponibilidade e pela valiosa colaboração prestada.

Ao Instituto Geológico e Mineiro, pela Bolsa de Mestrado concedida.

Ao Doutor Machado Leite e à Dr<sup>a</sup> Maria José Machado pelo apoio e motivação prestados.

Ao Dr. José Grade e seus colaboradores pelo valioso contributo na realização deste trabalho.

A todos,

Muito Obrigada

## RESUMO

Este trabalho teve como objectivo principal o desenvolvimento de um novo sistema experimental para a determinação do conteúdo de água de amostras que só libertam a água a temperaturas elevadas, com especial destaque para os materiais geológicos. Esse método baseia-se na titulação com reagente de Karl Fischer controlada por microprocessador e com geração coulométrica de iodo, e utiliza um forno tubular que permite atingir temperaturas de 1000°C.

## ABSTRACT

The main purpose of this work was to develop a new experimental system capable of determining the water of samples which only release their water at high temperatures, in particular the geological materials. This method consists of a microprocessor-controlled Karl Fischer titration with coulometric generation of iodine, and a tubular furnace, which can be set to drying temperatures up to 1000° C.

<b>ÍNDICE</b>	<b>Pág</b>
<b>Agradecimentos</b>	i
<b>Resumo</b>	ii
<b>Abstract</b>	iii
<b>Índice de figuras</b>	vi
<b>Índice de tabelas</b>	vii
<b>1-Introdução</b>	1
<b>2 - Titulação coulométrica da água pelo método de Karl Fischer</b>	3
2.1 - Princípio do Método	3
2.2 - Processos de extracção da água	5
<b>3 - Aferição do método</b>	7
3.1. -Equipamento e reagentes	7
3.2 - Procedimento experimental	11
3.3 - Medição do teor em água do ar atmosférico	14
3.4 - Medição da quantidade de água numa amostra de água destilada	15
3.5 - Medição do teor em água de amostras líquidas	16
<b>4- Doseamento da água em amostras de gasóleo</b>	18
4.1 - Introdução	18
4.2 - Procedimento experimental	18
4.3 - Resultados	19
4.4 - Conclusões	20
<b>5 - Determinação da água em açúcares</b>	21
5.1 - Introdução	21
5.2 - Tipos de água	22
5.3 - Determinação do tempo de extracção	23
5.4 - Procedimento experimental	27

5.5 – Resultados	29
5.6 – Conclusões	36
<b>6 – Determinação da água em rochas ou minerais</b>	<b>37</b>
6.1 – Introdução	37
6.2 – Tipos de água	39
6.3 – Procedimento experimental	40
6.3.1 – Método gravimétrico	40
6.3.2 – Método de Penfield	40
6.3.3 – Método da “Perda ao rubro”	41
6.3.4 – Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer	41
6.3.5 - Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno	41
6.3.5.1 – Secagem do gás arrastador	42
6.3.5.2 – Forno Tubular	43
6.3.5.3 – Observações	45
6.4 – Resultados e conclusões	46
6.4.1 - 1ª Parte	46
6.4.2 - 2ª Parte	53
6.5 – Análise completa das rochas	60
<b>7 – Sugestões para trabalho futuro</b>	<b>62</b>
<b>8 – Conclusão final</b>	<b>63</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>65</b>
<b>Anexo</b>	<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Coulômetro 652 KF e célula de titulação	9
Figura 3.2 – Forno da Ströhlein Instruments	9
Figura 3.3 – Forno da Termolab	10
Figura 3.4- Esquema do sistema coulométrico com forno acoplado	10
Figura 6.1 – Esquema do interior do forno	44

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Quantidades de amostra recomendadas para coulometria.	14
<b>Tabela 3.2</b> - Valores de água destilada obtidos por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	15
<b>Tabela 3.3</b> - Percentagem de água da DMF obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	16
<b>Tabela 3.4</b> - Percentagem de água da acetona obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	17
<b>Tabela 4.1</b> - Teor em água de amostras de gasóleo.	19
<b>Tabela 5.1</b> - Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.10692 g.	24
<b>Tabela 5.2</b> - Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.07015 g.	25
<b>Tabela 5.3</b> - Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.00909 g.	26
<b>Tabela 5.4</b> - Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.01019 g.	27
<b>Tabela 5.5</b> - Percentagem de água da amostra <b>RC 100</b> obtida por análise gravimétrica.	29
<b>Tabela 5.6</b> - Percentagem de água da amostra <b>RC 111</b> obtida por análise gravimétrica.	30
<b>Tabela 5.7</b> - Percentagem de água da amostra <b>RC saco 50 Kg</b> obtida por análise gravimétrica.	30
<b>Tabela 5.8</b> - Percentagem de água da amostra <b>RC 100</b> obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	31
<b>Tabela 5.9</b> - Percentagem de água da amostra <b>RC 111</b> obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	32

<b>Tabela 5.10</b> – Percentagem de água da amostra <b>RC Saco 50 Kg</b> obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	33
<b>Tabela 5.11</b> – Percentagem de água das amostras <b>RC 100, RC 111</b> e <b>RC Saco 50 Kg</b> obtida por titulação com reagente de Karl Fischer e extracção com metanol.	34
<b>Tabela 5.12</b> – Percentagem de água das amostras <b>RC 100, RC 111</b> e <b>RC Saco 50 Kg</b> obtida por titulação com reagente de Karl Fischer, com extracção com metanol e agitação nos ultrasons.	35
<b>Tabela 5.13</b> - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 5.5 a 5.12.	35
<b>Tabela 6.1</b> – Percentagem de água das amostras SD1, SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida pelo método gravimétrico.	47
<b>Tabela 6.2</b> – Percentagem de água total das amostras SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida pelo método de Penfield.	48
<b>Tabela 6.3</b> – Percentagem de água das amostras SD1, SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.	50
<b>Tabela 6.4</b> - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 6.1, 6.2 e 6.3.	51
<b>Tabela 6.5</b> – Percentagem de água higroscópica das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 248, 252 e 253 obtida pelo método gravimétrico.	54
<b>Tabela 6.6</b> – Percentagem de água total das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 248, 252 e 253 obtida pelo método de Penfield.	55
<b>Tabela 6.7</b> – Perda de voláteis das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 252 e 253.	56

<b>Tabela 6.8</b> – Percentagem de água das amostras SD2, 240, 241, 242, 243, 244, 248, 252 e 253 obtida por titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno a 110°C.	57
<b>Tabela 6.9</b> – Percentagem de água das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 252 e 253 obtida por titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno a 950°C.	58
<b>Tabela 6.10</b> - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.	59
<b>Tabela 6.11</b> – Análise dos elementos maiores das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 248, 252 e 253.	60

## 1-Introdução

A determinação do teor em água de uma amostra tem uma grande relevância do ponto de vista da produção e da transação comercial, para além da importância química e científica. O seu conhecimento rigoroso, para além de possibilitar o estudo do comportamento químico e físico de uma substância ou material, pode revelar-se fundamental para compreender e melhorar aspectos relacionados com a manufacturação desses produtos.

Neste trabalho estudaram-se, em particular, as rochas e minerais, em que a análise da água é fundamental para a caracterização do comportamento desses materiais, não só em termos geológicos mas também em termos da sua comercialização.

Paralelamente, fez-se a análise de amostras de açúcar e de gasóleo. Nestes dois tipos de amostras a determinação da água foi fundamental para resolver problemas práticos surgidos com essas amostras. Apesar de não ser o objectivo principal deste trabalho, a análise destas amostras contribuiu substancialmente para a optimização dos parâmetros de análise do método desenvolvido. Com esses ensaios foi possível determinar o tempo de extracção necessário para a titulação completa da água numa amostra, em função da quantidade de amostra usada e do teor de água que contém.

O método desenvolvido consiste no acoplamento de um forno tubular a uma célula de titulação coulométrica, com reagente de Karl Fischer.

O método de Karl Fischer tem tido grande aplicação, nos últimos anos, na determinação da água em vários tipos de materiais que reagem directamente com a solução de Karl Fischer. Para esses casos o método é bastante rápido e eficaz. Nos casos em que a análise não pode ser directa, como é o caso das rochas, há necessidade de introduzir no sistema um

forno que possibilite a libertação da água das amostras, para que depois ela possa ser titulada na célula. Este processo implica adaptações e ligações ao sistema coulométrico original. A introdução de novos factores, como seja o gás de arraste e a secagem do mesmo, entre outros, têm de ser optimizados.

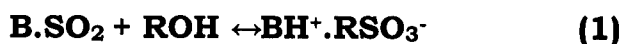
O objectivo deste trabalho foi o desenvolvimento e optimização de um novo sistema que permitisse o doseamento da água em materiais que, por um lado, não reagem directamente com a solução de Karl Fischer, impedindo uma análise directa tradicional, e por outro, só libertam a água quando sujeitos a altas temperaturas.

## 2 - Titulação coulométrica da água pelo método de Karl Fischer

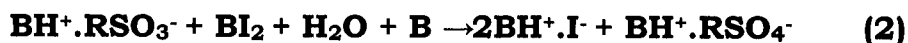
### 2.1 - Princípio do Método

A titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer é uma variante do método de Karl Fischer clássico para a determinação da água. No método convencional Karl Fischer propôs um reagente preparado à base de iodo, dióxido de enxofre, metanol e uma base orgânica (inicialmente piridina), servindo esta como tampão. No entanto, o reagente de Karl Fischer clássico preparado com um excesso de metanol é bastante instável e requer, por isso, uma padronização frequente. Desde a sua invenção, em 1935, o método de Karl Fischer sofreu grandes melhorias [1] não só em termos dos componentes usados no reagente de Karl Fischer bem como das técnicas de detecção do ponto final da titulação. Actualmente, um dos métodos mais simples e de grande sensibilidade é o da titulação coulométrica.

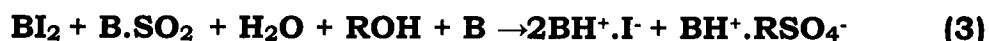
O mecanismo pela qual a reacção de Karl Fischer ocorre pode ser representado por duas semi-reacções [2] . A primeira, que limita a velocidade da reacção, é a solvatação do SO<sub>2</sub> por um solvente protónico que contém um grupo - OH:



Onde B é a base; R é uma função alquilo, cicloalquilo, arilo ou acilo do solvente. A segunda é uma reacção redox rápida e parece ser menos dependente da natureza do solvente:



Após o somatório das equações moleculares (1) e (2) obtém-se a seguinte equação estequiométrica:



Assim, para solventes protónicos de baixo peso molecular, a razão estequiométrica entre o iodo e a água é  $I_2:H_2O = 1:1$ .

Os solventes que não tem qualquer função alcoólica (por exemplo: N, N-dimetilformamida) não participam na reacção. Nesse caso as equações (1) e (2) deverão ser corrigidas substituindo R por H( a água interacciona com B.SO<sub>2</sub> no primeiro passo). Assim, a razão estequiométrica entre o iodo e a água para os solventes apróticos é  $I_2:H_2O = 1:2$ , como se pode ver na equação seguinte:



Uma vez que os solventes têm diferentes propriedades próticas ou apróticas a razão estequiométrica entre o iodo e a água na reacção de Karl Fischer é, em geral, entre 1:1 e 1:2.

A determinação quantitativa da água de uma amostra baseia-se, então, no facto de que uma dada quantidade de  $I_2$  reage com uma quantidade equivalente de  $H_2O$ , permitindo assim facilmente o seu doseamento.

Nesta técnica coulométrica o iodo necessário para a reacção de Karl Fischer é produzido pela oxidação anódica do iodeto, de acordo com a equação química:



O iodo reage com a água presente de acordo com a reacção de Karl Fischer (3 ou 4). Uma vez que o iodo é consumido sempre que haja água presente, um excesso do mesmo irá indicar o ponto final da titulação. Essa indicação surge como uma diminuição brusca na diferença de potencial que é aplicada a um par de eléctrodos de platina. Sendo a quantidade de água titulada proporcional à carga eléctrica total (corrente x tempo), o conteúdo de água pode ser facilmente determinado através da carga eléctrica necessária em cada titulação.

Como a titulação coulométrica de Karl Fischer é um método absoluto não requer qualquer calibração, o que a torna uma das técnicas mais simples, rápida e de grande exactidão.

Dado que a intensidade da corrente de titulação é baixa, pode-se determinar um máximo de 5-10 mg de H<sub>2</sub>O num período bastante curto (cerca de 10 minutos). A coulometria é um micro-método particularmente adequado para a determinação da água em substâncias com conteúdos baixos de água (10 µg - 10 mg H<sub>2</sub>O). É uma técnica bastante importante se se trabalhar na gama das ppm.

## 2.2 – Processos de extracção da água

Tal como acontece com os líquidos, as amostras sólidas deverão ser pesadas e adicionadas directamente à célula de titulação, quando isso for possível. Este método garante uma administração fiável da amostra e uma rápida titulação, uma vez que não são necessários solventes adicionais.

Quando tal não for possível, a amostra poderá ainda ser dissolvida num solvente adequado, se possível isento de água. Depois é retirada uma toma dessa solução, adicionada à célula e realizada a titulação. O conteúdo em água do solvente deverá ser determinado separadamente e

usado para corrigir os resultados das amostras. O método mais simples de extracção com solvente consiste em deixar a amostra com um solvente adequado (normalmente metanol) num matraz durante várias horas. Depois é feita a titulação de uma toma dessa solução. No entanto deve-se ter sempre presente que a extracção pode ficar incompleta se a quantidade de água a extrair exceder a capacidade do agente de extracção usado. Como regra geral, 1 ml de metanol não tem capacidade para extrair mais do que 1 mg de H<sub>2</sub>O.

Há muitas substâncias em que a quantidade de água não pode ser obtida por adição directa da amostra ao reagente de Karl Fischer, por diferentes razões :

- a) reagem com ele dando origem a reacções laterais
- b) não se dissolvem no reagente
- c) só libertam a água a altas temperaturas

Nestes casos, se a amostra aguentar uma temperatura elevada sem se decompor ou alterar, pode-se acoplar um forno à célula de titulação de modo a que a amostra nele colocada seja sujeita a uma temperatura elevada (que depende do tipo de amostra) e possa libertar toda a sua água. Essa água é continuamente arrastada por meio de um gás inerte (normalmente azoto) para a célula de titulação onde é titulada.

O fluxo do gás de arrastamento é regulado com uma válvula adequada e depois é seco por acção de um agente exsicante antes de entrar no forno.

O forno é usado para muitas substâncias inorgânicas (como é o caso das rochas) que normalmente só libertam a água a temperaturas acima dos 300° C e que, nalguns casos, atingem 1500° C [3]. Como este tipo de amostras normalmente contém pequenas quantidades de água é preferível combinar o forno com um coulómetro.

### 3 – Aferição do método

#### 3.1. –Equipamento e reagentes

Neste trabalho foi utilizado um coulómetro 652 KF da Metrom e uma célula de titulação, representados na fig.3.1. A célula de titulação é composta por:

- Vaso de titulação com uma tampa com 4 aberturas (uma do eléctrodo gerador, outra do eléctrodo indicador e 2 roscas com septo) e anel de Teflon para fazer a junção da tampa com o vaso.
- Barra de agitação de Teflon.
- Eléctrodo gerador, que consiste numa rede de platina interior, um diafragma de cerâmica e uma rede de platina exterior.
- Eléctrodo indicador com eléctrodo duplo de platina.
- Tubo de secagem para ser cheio com filtros moleculares e inserido no eléctrodo gerador.
- Tubo de entrada de gás inserido no vaso de titulação por meio de uma das roscas, no caso de se usar o forno.

O coulómetro 652 KF possui um painel de comandos para a introdução dos parâmetros da titulação. Os valores desses parâmetros podem ser alterados em qualquer altura, excepto durante a fase inicial e durante a introdução da amostra.

Os parâmetros utilizados e a sua gama de aplicação são:

I) Tempo de espera ("delay")	$t = 0 \dots 99 \text{ s}$
II) Tempo de extracção ("Extr")	$t = 0 \dots 999,99 \text{ min}$
III) Valor do branco ("Blanck")	$m = 1,0 \dots 63999 \text{ } \mu\text{g}$
IV) Massa de amostra ("Sample")	$m = 1,0 \dots 63999 \text{ mg}$

No que diz respeito ao forno, foi primeiro testado o forno tubular da Ströhlein Instruments (ref<sup>a</sup> S-03TH) representado na fig.3.2 e depois usado o forno (figura 3.3) construído pela Termolab especificamente para este trabalho.

O controlador de fluxo usado para o gás de arraste é da Key Instruments.

Foi usado um aparelho de ultrasons com a referência Sonorex RK 100 H da Bandelin, para o procedimento dos açúcares.

A seringa para líquidos utilizada é da Hamilton e tem capacidade de 10 ml.

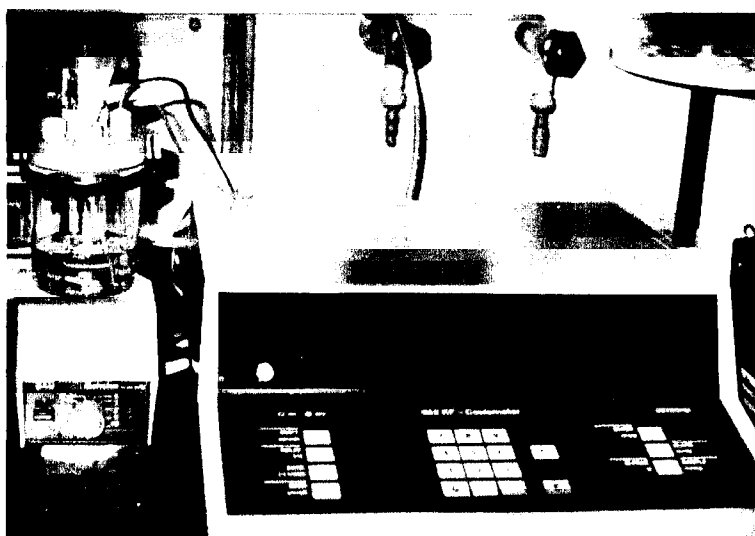


Figura 3.1 – Coulômetro 652 KF e célula de titulação

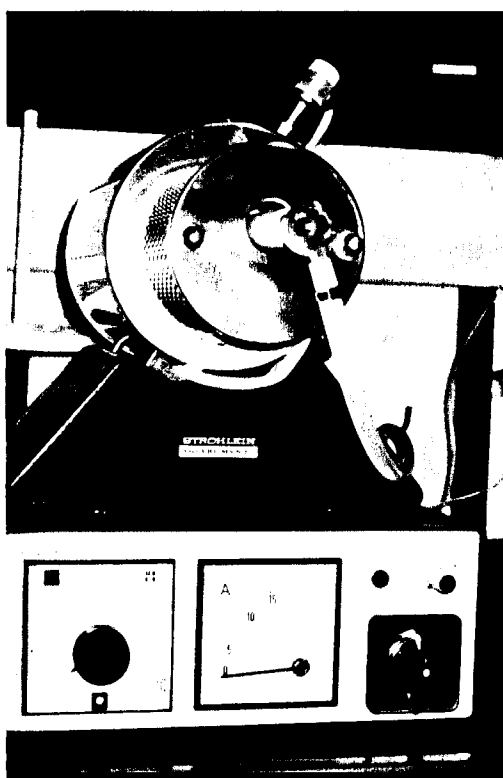


Figura 3.2 – Forno da Ströhlein Instruments

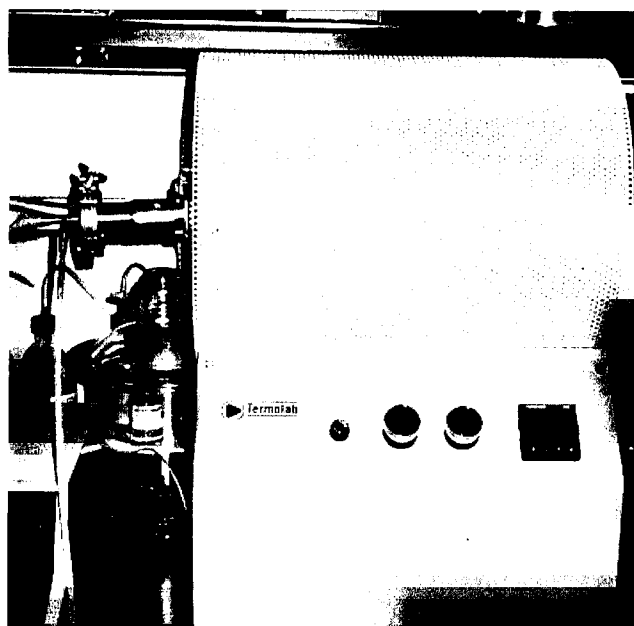
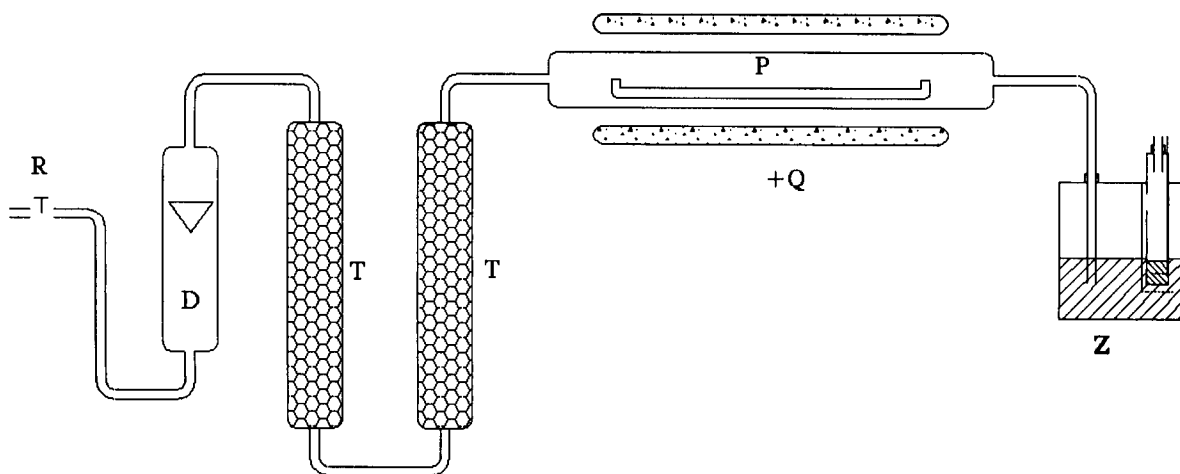


Figura 3.3 – Forno da Termolab

A montagem de todo o sistema pode ser representada esquematicamente por:



R - Válvula redutora

D - Medidor de fluxo

T - Torres de secagem

P - Barquinha

+Q - Forno

Z - Célula de titulação

Figura 3.4- Esquema do sistema coulométrico com forno acoplado

Os reagentes utilizados foram os seguintes:

Hydranal - Coulomat A (Riedel-de Haën)

Hydranal - Coulomat C (Riedel-de Haën)

Metanol (Merck)

Perclorato de magnésio (Merck)

Ácido sulfúrico concentrado (Merck)

Filtros moleculares 0,4 nm e 1,0 nm (Merck)

Gel de sílica

Azoto tipo N45 e N60 (Air Liquide)

### 3.2 – Procedimento experimental

#### - Enchimento da célula de titulação

Os componentes da célula têm de estar limpos e tão secos quanto possível antes de serem montados. A secagem dos componentes pode ser feita numa estufa a 70°C ou utilizando um secador manual.

Depois de seca a célula de titulação é carregada com cerca de 100 ml de Hydranal - Coulomat A. A célula é imediatamente fechada após a adição. O compartimento catódico é cheio com Hydranal - Coulomat C (cerca de 5 ml). O nível do católito no compartimento catódico deverá ser mais baixo que o do anódico, para evitar a difusão para o compartimento anódico.

O compartimento catódico tem também de estar bem seco, caso contrário a humidade irá difundir-se para o compartimento anódico e provocar pontos finais lentos e resultados falsos. É também colocada, no

compartimento anódico da célula, uma barra magnética para permitir efectuar a agitação da solução.

- “Autosecagem” da célula de titulação

O aparelho de titulação está construído de forma a que a célula seja automaticamente seca após a sua ligação, não sendo possível começar a titulação sem que este processo termine. As células que não forem bem secas têm tempos de espera demasiado longos. O aparelho determina e indica o grau de secagem do equipamento. Esta indicação surge como “DRIFT” em  $\mu\text{gH}_2\text{O}/\text{min}$ , e representa a quantidade de água que o equipamento remove por minuto. Em qualquer altura antes do começo de uma titulação a velocidade do “drift” pode ser observada. Esse valor é um indicador útil da condição da célula e não deverá exceder os 50  $\mu\text{gH}_2\text{O}/\text{min}$ . Durante uma série de determinações, esse valor pode aumentar ligeiramente, no entanto isso não influencia apreciavelmente a exactidão das análises uma vez que o próprio aparelho compensa automaticamente esse valor residual.

Em condições habituais, a célula de titulação pode ser usada durante um grande número de análises sem ser necessário substituir o electrólito. Durante este tempo não é necessária qualquer manutenção da célula.

- Substituição dos reagentes

Os reagentes gastos podem ser facilmente substituídos. O anólito é removido por meio de uma seringa do compartimento anódico através da abertura própria. Esse compartimento é então de novo cheio com Hydranal - Coulomat A. O compartimento catódico é de igual forma cheio com Hidranal - Coulomat C. É prática comum substituir ambos os

reagentes ao mesmo tempo. Esta substituição acontece quando a célula de titulação estiver cheia ou quando a capacidade de titulação do reagente tiver sido excedida. Um aumento do “drift” indica normalmente que o reagente tem de ser substituído.

#### - Adição da amostra

Antes da adição da amostra é necessário verificar o valor do “drift” do aparelho. Esse valor, como já foi referido, deverá ser estável e não muito elevado.

A adição pode ser feita através de uma injeção com uma seringa (caso das amostras líquidas) através do septo do anólito. No caso de amostras sólidas, essa adição é feita com uma colher própria quando a titulação for directa ou então por meio de um gás arrastador quando a amostra for colocada no forno.

A adição, directamente na célula, deve ser feita o mais rapidamente possível de forma a evitar a introdução de humidade atmosférica. Deve-se ter também especial cuidado para que a amostra (ou parte dela) não fique depositada nas paredes da célula pois nesse caso ela não será titulada e o valor apresentado virá errado por defeito.

No caso de se usar uma seringa para a injeção é necessário ter alguns cuidados. Em primeiro lugar a seringa deve estar bem seca. Depois, ao fazer a recolha da amostra deve-se expelir o ar que, provavelmente, também entrou na seringa, e só depois fazer a injeção. Após a injeção é necessário fazer uma aspiração da última gota para que ao retirar a seringa do septo, essa gota não fique aí agarrada, não sendo assim titulada.

A quantidade de amostra a adicionar depende do conteúdo de água que se prevê a amostra conter e da exactidão desejada (ver tabela 3.1). Por razões práticas essa quantidade não deverá exceder os 10 ml, no caso de

amostras líquidas. Se se usar o forno, a amostra é pesada numa barca própria, que deve estar bem seca. Depois essa barca é colocada no interior do tubo do forno. Esta operação deve ser realizada o mais rapidamente possível de modo a que a entrada de humidade seja mínima.

**Tabela 3.1** - Quantidades de amostra recomendadas para coulometria

<b>Conteúdo de água da amostra</b>	<b>Quantidade de amostra</b>
100%	-----
10%	0.05g
1%	0.2g
0.1%	2g
0.01%	5g
0.001%	10g
0.0001%	10g

O resultado final da titulação pode ser apresentado como massa de água titulada (em  $\mu\text{g}$ ) ou como fracção de massa [ $w(\text{H}_2\text{O})$ ], sendo para este último caso necessário introduzir no aparelho a quantidade de amostra usada. No caso de se usar um branco e se se desejar que o aparelho indique o resultado final tendo em conta esse valor, é também necessário fazer a sua introdução no painel de comandos.

### 3.3 - Medição do teor em água do ar atmosférico

Este 1º ensaio foi realizado para se averiguar da quantidade de humidade existente no ar do laboratório e da sensibilidade do aparelho para detectar tais quantidades.

Procedeu-se, para isso, à recolha, com uma seringa, de uma dada quantidade de ar atmosférico que posteriormente se adicionou à célula de titulação.

A adição de 1 ml de ar teve resultados que variaram entre 0 e 13.8  $\mu\text{g}$ , dependendo dos dias e das condições de humidade do laboratório.

Verificou-se, assim, que em dias húmidos é necessário ter um maior cuidado no manuseamento da célula, uma vez que há uma maior probabilidade de introdução de humidade atmosférica no sistema.

### 3.4 - Medição da quantidade de água numa amostra de água destilada

Este ensaio foi realizado com o objectivo de se testar a exactidão do método de Karl Fischer, uma vez que a água destilada funciona como padrão.

A análise foi feita por adição de uma dada massa de água directamente no vaso de titulação, com a ajuda de uma seringa.

Os resultados obtidos vêm tabelados a seguir.

**Tabela 3.2** – Valores de água destilada obtidos por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

H <sub>2</sub> O adicionada ( $\mu\text{g}$ )	H <sub>2</sub> O medida ( $\mu\text{g}$ )	Erro experimental (%)
4150	4217	+1.6
32150	32598	+1.4
18040	18118	+0.4

Os resultados obtidos confirmam a elevada exactidão do método, para a gama de valores testada, dado que o erro experimental é bastante baixo.

### 3.5 - Medição do teor em água de amostras líquidas

Este teste teve como objectivo a verificação da reprodutibilidade dos resultados obtidos numa série de ensaios com a mesma amostra.

A titulação destas amostras foi também realizada por adição directa na solução de Karl Fischer.

Os resultados obtidos para duas amostras (N,N-Dimetilformamida e acetona) vêm apresentados a seguir.

#### - N, N - Dimetilformamida (DMF)

**Tabela 3.3** – Percentagem de água da DMF obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Massa DMF (mg)	H <sub>2</sub> O medida (µg)	H <sub>2</sub> O (%)
53.06	14.2	0.0267
36.00	8.6	0.0239
24.22	7.7	0.0318
41.03	10.3	0.0251
18.71	5.9	0.0315
25.47	6.2	0.0243
47.52	10.7	0.0225
54.41	11.9	0.0219
28.10	8.5	0.0302
14.28	3.5	0.0245

Média = 0.0262%

Desvio Padrão = 0.0037%

- **Acetona**

**Tabela 3.4** – Percentagem de água da acetona obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Massa acetona (mg)	H <sub>2</sub> O medida (µg)	H <sub>2</sub> O (%)
36.90	415	1.12
19.91	221	1.11
11.23	123	1.10
11.02	114	1.03
15.04	164	1.09
12.66	139	1.10
7.84	82.5	1.05
40.90	453	1.11
26.63	275	1.03

Média = 1.08%

Desvio Padrão = 0.04%

Este ensaio vem também confirmar a elevada precisão deste método, numa gama de trabalho bastante vasta (entre 300 ppm e 10000 ppm).

## 4- Doseamento da água em amostras de gasóleo

### 4.1 – Introdução

Esta aplicação surgiu na sequência de um pedido de análise de algumas amostras de gasóleo, em que se suspeitava da contaminação de um tanque de uma viatura com água.

Apesar de não ser o objectivo principal deste trabalho, a análise destas amostras era mais um teste para o método de Karl Fischer, que se apresentava como a única via de resolução do problema.

Para além dessas amostras de gasóleo, foram também fornecidas, para análise, amostras de referência cujo teor em água era bem conhecido.

Foram analisadas cinco amostras de gasóleo, a saber:

Amostra 1 – gasóleo de referência da BP

Amostra 2 e 3 – gasóleo proveniente de autotanques

Amostra 4 – gasóleo recuperado do depósito da viatura

Amostra 5 – gasóleo de referência da GALP

### 4.2 – Procedimento experimental

Injectou-se um volume de amostra com uma massa de alguns décimos do grama directamente para o vaso de titulação.

### 4.3 – Resultados

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos para as cinco amostras de gasóleo.

**Tabela 4.1** – Teor em água de amostras de gasóleo.

	m amostra(g)	m H <sub>2</sub> O(1g)	Teor de água (ppm)	Teor médio de água (ppm)
<b>Amostra 1</b> (ref <sup>a</sup> BP)	0.44095	22.7	51.5	51.2
	0.86485	44.0	50.9	
<b>Amostra 2</b> (autotanque)	0.85195	58.2	68.3	61.2
	0.84500	46.1	54.6	
	0.42915	26.1	60.8	
<b>Amostra 3</b> (autotanque)	0.43830	27.6	63.0	63.8
	0.44715	22.1	49.4	
	0.78000	50.3	64.5	
<b>Amostra 4</b> (viatura)	0.44620	141	316	314
	0.44320	140	316	
	0.82115	254	309	
<b>Amostra 5</b> (ref <sup>a</sup> GALP)	0.86020	39.5	45.9	44.6
	0.93430	40.5	43.3	

O cálculo do número de ppm de água foi feito de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{ppm de água} = \frac{\text{massa de água obtida} \times 10^6}{\text{massa de amostra}}$$

#### 4.4 – Conclusões

Desta análise foi possível concluir que, de facto, o tanque de combustível da viatura continha teores de água cerca de 5 vezes superiores aos obtidos para o gasóleo dos reservatórios (autotanques). Também se constatou que as amostras de referência 1 e 5 apresentavam valores de água que correspondiam ao valor médio (cerca de 50 ppm) fornecido pelas respectivas empresas. Isto comprova que o método de Karl Fischer é eficaz na determinação da água nessas amostras e que constitui um método rápido e simples para resolver problemas práticos como o que nos foi colocado.

## 5 – Determinação da água em açúcares

### 5.1 - Introdução

O interesse da análise da água em açúcares é importante porque no processo de armazenagem (quer em silos, sacos ou pacotes domésticos) surgem por vezes complicações, tais como a aglomeração dos cristais, o empastamento, a formação de torrões e a perda da capacidade do escoamento normal do açúcar. Como consequência disto, não só a remoção do açúcar dos silos após armazenagem durante vários meses pode ser problemática, como também pode ser difícil corresponder às exigências dos clientes.

Assim, a quantidade de água é seguramente um parâmetro que importa controlar para assegurar a boa qualidade do açúcar. O conteúdo de água que o açúcar cristalino contém quando vai para armazém irá depender dos passos dos processos anteriores, ou seja, a cristalização do açúcar, a remoção do xarope, a lavagem em centrifugadoras e a secagem. Parte dessa água deverá ser removida por condicionamento adequado durante a armazenagem.

No caso concreto que aqui foi estudado, e que foi colocado por uma empresa produtora de açúcares, o produto apresentava, numa dada fase do processo, teores de água superiores ao desejável.

Pretende-se, com este estudo, melhorar o conhecimento da quantidade de água presente nos cristais e da sua variação durante a armazenagem, de forma a contribuir para a resolução do problema apresentado. A determinação do conteúdo de água do açúcar durante o processo de fabrico pode ajudar a melhorar as condições de armazenagem.

## 5.2 - Tipos de água

As diferentes formas em que a água se apresenta nos cristais de açúcar podem ser classificadas em [4]:

**Água livre** - é geralmente reconhecida como a água à superfície dos cristais de açúcar que está em equilíbrio com o ar que os rodeia. Isto é normalmente considerado como sendo a água que é detectada por uma análise de perda de peso por secagem, mas de acordo com Piper [5] este método determina também a água ligada e os constituintes voláteis.

**Água ligada** - é considerada como sendo a água da sub-superfície que está presente numa solução de açúcar saturada, “armadilhada” por uma fina camada de açúcar amorfo.

O açúcar amorfo é formado abruptamente durante a secagem dos cristais de açúcar como resultado de uma remoção de água demasiado rápida à superfície do cristal - por exemplo, aplicando uma temperatura muito alta do ar de secagem ou fornecendo um excesso de ar seco. Nestas condições, a solução de açúcar atinge rapidamente uma concentração alta na qual a forma de associação molecular do açúcar cristalino não pode ser obtida. Forma-se, assim, uma camada vidrada de açúcar amorfo e uma solução concentrada viscosa.

A camada da superfície está na origem da instabilidade dos cristais de açúcar durante a armazenagem, devido a reacções de hidratação, cristalização e desidratação. Nesta fase, a água ligada dá origem à água livre e por isso pode ser libertada da superfície do cristal. Este fenómeno é conhecido como estabilização, maturação ou condicionamento do açúcar.

O efeito exotérmico da cristalização na camada de superfície é suficiente para se libertar a água ligada que foi convertida a água livre, desde que seja feita ventilação com ar seco e fresco. Caso contrário, as

pontes de líquido entre partículas de açúcar podem mudar para pontes sólidas resultando na cimentação dos cristais. Estas uniões podem ser muito ténues, dando ao açúcar uma textura dura (em forma de crosta), ou podem ser fortes, dando torrões que são impossíveis de quebrar.

Até ao presente, não tem sido fácil distinguir analiticamente a água livre da água ligada, daí que ambas as formas são normalmente determinadas como uma soma, a que se dá o nome de **água de superfície** ou **externa**.

**Água interior, inerente ou interna** – É a 3ª forma de água que se encontra incluída nos cristais. Pensa-se que esta água está presente como gotículas de xarope “mãe” que ficaram presas na rede do cristal e também incluídas nos interstícios dos aglomerados.

A soma destes três tipos de água dá a chamada **“água total”** dos cristais de açúcar.

### 5.3 – Determinação do tempo de extracção

O tempo de extracção necessário para se efectuar a titulação completa da água presente numa amostra depende não só da quantidade da toma adicionada mas também do teor em água que ela contém.

No caso das amostras líquidas a titulação é quase imediata e normalmente ocorre durante o tempo de extracção que o próprio aparelho indica automaticamente. Para as amostras sólidas geralmente isso não acontece, porque a água vai sendo libertada gradualmente e com velocidade variável. Daí que seja necessário prolongar o tempo de extração, até se ter a garantia de que toda a água foi analisada.

Nos casos em que não temos uma indicação prévia da quantidade de água que a amostra possa conter deve-se prolongar bastante a titulação para que se tenha a certeza de que toda a água foi titulada.

Nesta fase do trabalho tentou-se otimizar esse tempo de extracção bem como a quantidade de amostra a adicionar. Fizeram-se para isso testes em que se registou a quantidade de água extraída em função do tempo de extracção e da quantidade de amostra adicionada. Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas seguintes.

1º ensaio

**Tabela 5.1** – Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.10692 g.

Tempo (min)	Água medida ( $\mu\text{g}$ )	% Água
0.1	164	0.15
1	1812	1.69
2	2733	2.56
3	2885	2.70
4	2950	2.76
5	2990	2.80
10	3120	2.92
15	3178	2.97
20	3211	3.00
25	3237	3.03
30	3268	3.06

2º ensaio

**Tabela 5.2** – Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.07015 g.

Tempo (min)	Água medida ( $\mu\text{g}$ )	% Água
1	1494	2.13
2.5	1670	2.38
3.5	1700	2.42
6.5	1757	2.50
7.5	1771	2.52
10	1795	2.56
12.5	1806	2.57
15	1816	2.59
17.5	1822	2.60
20	1839	2.62

3º ensaio

**Tabela 5.3** – Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.00909 g.

Tempo (min)	Água medida ( $\mu\text{g}$ )	% Água
0.5	140	1.54
1	206	2.27
2	209	2.30
3	210	2.31
4	211	2.32
5	211	2.32
6	211	2.32
10	211	2.32
20	211	2.32

4º ensaio

**Tabela 5.4** – Percentagem de água obtida por titulação directa de uma amostra de açúcar com 0.01019 g

Tempo (min)	Água medida ( $\mu\text{g}$ )	% Água
0.1	24	0.24
1	205	2.01
2	237	2.32
3	249	2.44
4	259	2.54
5	265	2.60
6	268	2.63
7	270	2.65
8	270	2.65
10	270	2.65
20	270	2.65

Concluiu-se que para as amostras de açúcar que normalmente apresentam teores em água da ordem dos 2 a 3 % deverá ser usada uma toma de amostra de cerca de 10 mg, para que a titulação se realize num espaço de tempo razoável ( cerca de 10 minutos).

#### 5.4 – Procedimento experimental

Tendo em vista o desenvolvimento de um método de análise que permitisse uma fácil e exacta quantificação dos vários tipos de água em

açúcares, foram testados alguns procedimentos de análise que se descrevem seguidamente.

- Análise gravimétrica

Neste procedimento pesou-se cerca de 1 g de açúcar para uma barquinha feita de folha de alumínio, previamente pesada (esta foi imediatamente tapada de forma a que o peso estabilizasse). A amostra foi então colocada na estufa a secar, a uma temperatura de 105° C. Depois de retirada da estufa deixou-se arrefecer dentro de um exsiccador e pesou-se novamente, até peso constante.

Este é o método normalmente usado na determinação da **água livre** nos açúcares.

- Titulação Coulométrica directa com reagente de Karl Fischer

Nesta análise a amostra de açúcar foi pesada dentro de uma colher de vidro própria (também aqui se verificou que o peso não estabilizava e optou-se por envolver a colher em parafilme). Depois a amostra foi adicionada directamente no reagente de Karl Fischer, seguindo as recomendações já referidas.

- Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e tratamento prévio da amostra

Tendo por base o procedimento referido em [4] para a análise da **água livre**, pesou-se para um matraz de vidro de 100 ml, 20 g de açúcar e

adicionou-se 20 ml de metanol. Depois de fechado, o matraz foi agitado manualmente durante 1 minuto. Deixou-se repousar a solução e, com uma seringa, retirou-se uma toma dessa solução para titulação.

Após esta análise colocou-se o matraz no aparelho de ultrasons durante 30 minutos. Depois deste período de tempo deixou-se novamente repousar esta solução e retirou-se uma nova toma para injeção. Este procedimento visa a determinação da **água total** do açúcar.

## 5.5 – Resultados

– Análise gravimétrica

**Tabela 5.5** – Percentagem de água da amostra **RC 100** obtida por análise gravimétrica.

Massa tara, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% Água
0.24171	1.75237	1.69736	3.64
0.25960	1.49408	1.45034	3.54
0.27057	1.16670	1.13650	3.37
0.25176	1.21423	1.18505	3.03
0.29096	1.18484	1.18472	3.06

Média = 3.33%

Desvio padrão = 0.27%

**Tabela 5.6** – Percentagem de água da amostra **RC 111** obtida por análise gravimétrica.

Massa tara, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% Água
0.37067	1.85799	1.82446	2.25
0.26632	1.88606	1.84730	2.39
0.28058	1.67515	1.64485	2.17
0.29205	1.63852	1.61346	1.86
0.29995	1.23643	1.21891	1.87

Média = 2.11%

Desvio padrão = 0.24%

**Tabela 5.7** – Percentagem de água da amostra **RC saco 50 Kg** obtida por análise gravimétrica.

Massa tara, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% Água
0.24556	1.78312	1.73240	3.30
0.24963	1.67580	1.63017	3.20
0.26333	1.36296	1.33050	2.95
0.25721	1.68380	1.64631	2.63
0.25881	1.25109	1.22541	2.59

Média = 2.93%

Desvio padrão = 0.32%

A percentagem de água é calculada segundo a expressão :

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final}}{\text{Massa inicial} - \text{Massa da barca}} * 100$$

– **Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer**

**Tabela 5.8** – Percentagem de água da amostra **RC 100** obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Massa inicial, g	Massa final, g	m açúcar, mg	Água medida, µg	% Água
1.51631	1.48606	30.25	940	3.10
1.51933	1.49254	26.79	828	3.09
1.52653	1.50310	23.43	765	3.26
1.50922	1.49363	15.59	500	3.21
1.51530	1.50780	7.50	184	2.45
1.74907	1.74217	6.90	221	3.20
1.75597	1.74236	13.61	336	2.47
1.75268	1.74251	10.17	287	2.82
1.75667	1.74270	13.97	410	2.93
1.72087	1.70965	11.22	254	2.26
1.72339	1.71013	13.26	410	3.09

Média = 2.90%

Desvio padrão = 0.35%

**Tabela 5.9** – Percentagem de água da amostra **RC 111** obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Massa inicial, g	Massa final, g	m açúcar, mg	Água medida, µg	% Água
1.58919	1.52843	60.76	1246	2.05
1.55084	1.52845	22.39	422	1.88
1.56634	1.52856	37.78	745	1.97
1.68649	1.45126	35.23	593	1.68
1.73642	1.72232	14.10	209	1.48
1.73134	1.72236	8.98	132	1.47
1.74077	1.72225	18.52	285	1.54

Média = 1.72%

Desvio padrão = 0.24%

**Tabela 5.10** – Percentagem de água da amostra **RC Saco 50 Kg** obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Massa inicial, g	Massa final, g	m açúcar, mg	Água medida, µg	% Água
1.52714	1.50265	24.49	722	2.95
1.52204	1.50272	19.32	537	2.83
1.53843	1.50289	35.54	990	2.78
1.54309	1.50292	40.17	1138	2.83
1.54289	1.51842	24.47	717	2.93
1.50908	1.43893	70.15	1839	2.62
1.44810	1.43901	9.09	211	2.30
1.59436	1.48744	106.92	3268	3.05
1.50074	1.49055	10.19	270	2.65
1.76868	1.73700	31.68	877	2.77
1.74415	1.73710	7.05	170	2.41
1.74965	1.73714	12.51	327	2.61
1.75180	1.73759	14.21	345	2.43
1.74945	1.73227	17.18	452	2.63

Média = 2.70%

Desvio padrão = 0.22%

A percentagem de água foi calculada de acordo com a expressão:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{água medida, } \mu\text{g}}{\text{massa de açúcar, } \mu\text{g}} * 100$$

– **Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e tratamento prévio da amostra**

a) Extracção com metanol

**Tabela 5.11** – Percentagem de água das amostras **RC 100, RC 111 e RC Saco 50 Kg** obtida por titulação com reagente de Karl Fischer e extracção com metanol.

Amostra	m açúcar, mg	Água medida, µg	% Água
<b>RC 100</b>	60.58	2184	3.60
<b>RC 100</b>	40.21	1463	3.64
<b>RC 111</b>	25.46	561	2.20
<b>RC 111</b>	18.92	425	2.25
<b>RC saco 50 Kg</b>	27.21	934	3.43
<b>RC saco 50 Kg</b>	60.70	2107	3.47

b) Extração com metanol e agitação no ultrasons

**Tabela 5.12** – Percentagem de água das amostras **RC 100, RC 111 e RC Saco 50 Kg** obtida por titulação com reagente de Karl Fischer, com extração com metanol e agitação nos ultrasons.

Amostra	m açúcar, mg	Água medida, µg	% Água
<b>RC 100</b>	26.92	993	3.70
<b>RC 100</b>	24.98	920	3.68
<b>RC 111</b>	22.03	515	2.34
<b>RC saco 50 Kg</b>	29.45	1069	3.63
<b>RC saco 50 Kg</b>	29.71	1087	3.66

**Tabela 5.13** - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 5.5 a 5.12.

Amostra	Análise gravimétrica	Titulação com reagente de Karl Fischer	Titulação com reagente de Karl Fischer e tratamento da amostra	
			Extração com metanol	Extração com metanol e ultrasons
<b>RC 100</b>	3.33 %	2.90 %	3.62 %	3.69 %
<b>RC 111</b>	2.11 %	1.72 %	2.22 %	2.34 %
<b>RC Saco 50 Kg</b>	2.93 %	2.70 %	3.45 %	3.64 %

## 5.6 – Conclusões

Verificou-se na análise gravimétrica e coulométrica que a quantidade de água no açúcar diminui apreciavelmente ao longo dos dias, após a abertura do saco que o contém, tal como se verifica nos valores sucessivamente decrescentes apresentados nas tabelas 5.5 a 5.10. Verificou-se também que havia uma diminuição contínua de peso durante a pesagem das amostras, o que obrigou a que se procedesse a esta operação em recipiente fechado.

Os resultados obtidos por titulação directa com reagente de Karl Fischer são um pouco inferiores aos da análise gravimétrica, tal como se pode ver na tabela 5.13. Isto permite concluir que o reagente de Karl Fischer não doseia toda a água no açúcar, dado que a amostra de açúcar não se dissolve totalmente no reagente e, assim, há uma parte de água que fica por titular. Nos ensaios em que se procedeu à extracção com metanol, sem ultrasons, verificou-se que os valores obtidos na titulação das amostras se aproximam dos obtidos na análise gravimétrica. Este facto poderá indicar que neste procedimento, como na análise gravimétrica, se determina somente a água de superfície. Na análise das amostras sujeitas a ultrasons, em que se pretendia quebrar as ligações das moléculas e libertar toda a água, os resultados obtidos são aparentemente superiores aos obtidos anteriormente. No entanto, uma vez que foram feitos poucos ensaios não se pode saber se esse incremento é significativo, ou seja, se corresponde efectivamente à água total.

## 6 – Determinação da água em rochas ou minerais

### 6.1 - Introdução

Na análise de rochas e minerais a determinação exacta da água é um contributo muito importante para os estudos de mineralogia e geologia. Ela é necessária para a correcta avaliação da composição e constituição molecular do mineral.

Em rochas frescas (rochas recém-formadas), a água é um constituinte de importância secundária uma vez que se encontra em pequena quantidade. O mesmo não acontece com as rochas formadas ao longo do tempo e que sofreram vários estados de decomposição. Nestas últimas, é particularmente importante o conhecimento rigoroso do teor em água, uma vez que isso permite uma caracterização mais correcta em termos de composição, textura, tempo de exposição, clima, drenagem, etc.

Um outro aspecto que revela a importância da determinação exacta do teor em água tem a ver com a comercialização. Largas toneladas de minérios são negociadas internacionalmente e um pequeno erro na medição do conteúdo de humidade (percentagem em massa) de um lote pode ter um efeito considerável na transacção comercial. A determinação correcta do teor de humidade de um lote é, por isso, uma questão de grande importância para ambos, comprador e vendedor.

A atribuição, por parte do Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro, de um projecto de desenvolvimento de uma nova metodologia para o doseamento da água total em materiais geológicos tinha, por um lado, o objectivo de verificar a validade do método tradicional e, por outro, o de implementar um novo método que fosse mais expedito e fiável que o tradicional.

O método tradicional de Penfield (ver 6.3.2), usado desde à muitos anos no Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro, não garantia uma

determinação rigorosa da água, uma vez que não é um método absoluto e específico para a água. A desconfiança em relação a este método aumentou nos últimos anos com a análise de algumas amostras de matriz geológica.

Uma das determinações habituais numa análise elementar de uma rocha ou minério é a quantidade de água (higroscópica e combinada - ver 6.2) e de voláteis (chamada “Perda ao Rubro” – ver 6.3.3). A soma dessas duas formas de água foi sempre considerada como sendo inferior à “Perda ao Rubro”, facto que parecia indiscutível. No entanto, para aquelas amostras geológicas, bem como para uma nova série que surgiu no decorrer deste trabalho, isso não acontecia, isto é, a “Perda ao Rubro” era inferior à água total. Como isso parecia inadmissível do ponto de vista químico, e como o método tradicional de Penfield era aquele que poderia não garantir uma grande fiabilidade, foi questionada a sua validade. Houve então necessidade de encontrar um outro método que permitisse verificar se os resultados obtidos até então seriam ou não válidos.

O método de titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer apresentava-se como uma solução possível para resolver o problema. Embora este método tenha tido grande aplicação no caso de amostras líquidas, o mesmo não acontece com as amostras sólidas. No caso concreto dos materiais geológicos são raras as publicações que focam este assunto. Para estas o método torna-se bastante mais laborioso, uma vez que a necessidade de acoplar um forno ao sistema introduz várias componentes que fazem com que o processo de optimização do sistema seja bastante mais complicado.

Este trabalho foi desenvolvido tomando como referência um método existente no Instituto Geológico e Mineiro para o doseamento de Carbono e Enxofre usando o forno tubular da Strölhein Instruments. Inicialmente tentou-se adaptar este forno à célula de titulação do coulómetro 652 KF. Depois foram feitas várias modificações no sentido de melhorar e corrigir

algumas falhas que o sistema original continha, nomeadamente no sensor de temperatura que era externo e não permitia um controlo exacto da temperatura, e também na parte tubular, que por não ser estanque, absorvia muita humidade. Para corrigir estes aspectos construiu-se um novo forno, que foi ainda mais tarde modificado na parte tubular do mesmo. A fase de aferição do método foi a parte mais complicada do processo, não só pela quantidade de variáveis que era necessário controlar, mas também pela morosidade de cada ensaio.

## 6.2 – Tipos de água

Do ponto de vista da análise, a água num mineral ou rocha pode ser classificada em 2 grupos [5]:

**Água higroscópica** (designado por  $H_2O^-$ ) - é a água que é adsorvida, pela rocha em pó, da atmosfera e que pode estar presente em cavidades microscópicas. Um dos factores que influencia a quantidade de água adsorvida é, por isso, a granulometria dos grãos de rocha triturada, daí que é fundamental controlar este parâmetro de forma a garantir que se mantenha constante de amostra para amostra.

**Água combinada** (ou  $H_2O^+$ ) - é a água essencial numa rocha que está quimicamente combinada nas moléculas do mineral - ou como hidroxilo (caso das micas) ou como água de cristalização (caso da analcita). Neste tipo de água está também incluída a água presente em solução sólida em muitos vidros vulcânicos.

A água combinada é do ponto de vista geológico a mais importante uma vez que pode fornecer informações sobre a estrutura e composição de

um mineral ou de uma rocha. A soma destas duas formas de água designa-se por **água total**.

Neste trabalho tentou-se desenvolver um novo método que permitisse o doseamento destes dois tipos de água.

### 6.3 – Procedimento experimental

Os métodos tradicionais de doseamento da água usados no laboratório do Instituto Geológico e Mineiro são, no caso da água higroscópica o método gravimétrico e para a água combinada o método de Penfield. A determinação da quantidade de voláteis é feita pelo método da “Perda ao rubro”.

#### 6.3.1 – Método gravimétrico

A água higroscópica é toda, ou quase toda, expelida da rocha (em pó) a temperaturas de cerca de 110°C. A determinação clássica é feita por uma simples diferença de peso antes e depois da amostra ter sido submetida àquela temperatura.

#### 6.3.2 – Método de Penfield

Um dos métodos tradicionais e mais vulgarmente utilizados na determinação de  $H_2O^+$  é o chamado método de Penfield [5]. Este método consiste, basicamente, em aquecer a amostra a uma temperatura elevada (cerca de 850°C) dentro de um tubo de vidro em que uma das extremidades é fechada em forma de bolbo esférico. Depois da água ter sido expelida e condensada na parte fina do tubo que se encontra humedecida, o bolbo é destacado e a extremidade é fechada. O tubo é então pesado, seco a 110°C e depois novamente pesado. A diferença de

pesos dividida pela quantidade de amostra inicialmente pesada dá-nos a quantidade de água total da amostra (água higroscópica + água combinada). Para se deduzir a quantidade de  $H_2O^+$  é necessário subtrair a este valor o da água higroscópica obtida pelo processo descrito atrás.

### 6.3.3 – Método da “Perda ao rubro”

Este método é usado para determinar a quantidade de matéria volátil existente numa amostra.

O procedimento experimental segue o do método gravimétrico, mas a uma temperatura de  $950^\circ C$ .

### 6.3.4 – Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer

Nesta primeira fase tentou-se investigar a possibilidade de na análise directa das amostras de rochas com solução de Karl Fischer, se conseguir dosear a água higroscópica.

Neste método, pesaram-se amostras com massas na ordem das dezenas do miligrama numa colher de vidro própria para o efeito. Depois cada amostra foi adicionada directamente no vaso de titulação.

### 6.3.5 - Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno

Como já foi referido a acoplação de um forno ao sistema de titulação de Karl Fischer introduz uma série de novas variáveis que têm de ser controladas rigorosamente, nomeadamente a quantidade de água e o caudal do gás arrastador e a humidade que poderá existir em todas as ligações do sistema e na parte tubular do forno. A necessidade de reduzir ao mínimo o valor do branco, para que se possam obter resultados mais

exactos e um limite de quantificação o mais baixo possível, exige um rigoroso controlo daqueles factores.

A seguir vêm descritas todas as fases do processo de optimização do sistema.

#### 6.3.5.1 – Secagem do gás arrastador

Para testar a quantidade de humidade no azoto fez-se borbulhar directamente o gás na célula de titulação, com uma pressão de cerca de 1,0 kPa/cm<sup>2</sup>.

Inicialmente testou-se o azoto do tipo N 45, tendo apresentado teores de água da ordem dos 400 – 500 µg/min.

A primeira tentativa para secar o gás consistiu na colocação de um frasco lavador com ácido sulfúrico concentrado, pelo qual o gás passava antes de entrar na célula de titulação. Apesar de ter havido um ligeiro decréscimo da humidade, o azoto ainda apresentava valores muito elevados ( cerca de 300 µg/min. ).

Tentou-se, então, um novo tipo de azoto – azoto N60, cuja análise directa revelou teores de água de cerca de 100 µg/min.

Foram, em seguida, feitas várias tentativas de secagem do gás usando gel de sílica, perclorato de magnésio e filtros moleculares. Estes agentes de secagem foram testados quer isoladamente quer em diversas combinações entre si. Dos resultados obtidos concluiu-se que o gel de sílica e o perclorato de magnésio não eram tão eficazes na remoção da água como os filtros moleculares. Em relação a esses filtros foram primeiro usados filtros de 4 Å, passando depois para 1,0 nm, dado que estes últimos se revelaram mais eficazes. Os valores dos brancos que foram obtidos usando este sistema de filtros moleculares situaram-se na ordem dos 30 – 40 µg/min.

Os filtros têm de ser renovados regularmente e a sua manutenção consiste na secagem, numa estufa, a uma temperatura não superior a 250° C.

Juntaram-se também a esses filtros alguns pedaços de gel de sílica para funcionar como indicador da humidade nos tubos.

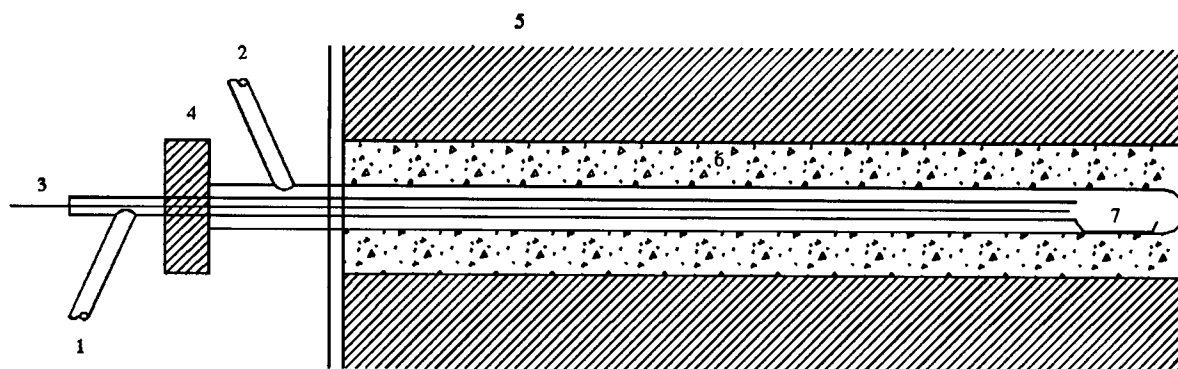
#### 6.3.5.2 – Forno Tubular

Inicialmente foi testado o forno tubular da Ströhlein Instruments (Figura 3.2) existente no Instituto Geológico e Mineiro. Este forno continha um tubo de quartzo em que as extremidades estavam tapadas por bolbos esféricos, que não eram estanques. Daí que se verificou que esta parte do forno não poderia desse modo ser utilizada, dado que a introdução de humidade no sistema era enorme. Para além disso o controlador de temperatura não funcionava nas melhores condições, como também já foi referido.

Optou-se por construir um novo forno com um controlador de temperatura da Eurotherm e um tubo de quartzo que permitia uma temperatura máxima de utilização de 1000° C. As dimensões úteis desse tubo compreendiam um diâmetro de 40 mm e um comprimento da zona quente de 200 mm. O tubo era fechado nas duas extremidades por duas tampas com O'Rings e com dois orifícios: um para a entrada do gás e o outro, na outra extremidade, para a saída do gás directamente para o vaso de titulação.

No entanto, após alguns ensaios com azoto, concluiu-se que as dimensões desse tubo eram demasiado grandes. Isso reflectia-se não só em tempos de análise muito longos mas também em períodos muito demorados no condicionamento prévio, isto é, de remoção da humidade que se acumula entre duas utilizações.

Foi então adaptado um novo tubo de cerâmica com dimensões mais reduzidas (diâmetro = 19 mm e comprimento da zona quente = 12 cm) e em que tanto a entrada como a saída do azoto eram feitas pela mesma extremidade. Inicialmente a entrada do azoto era feita pelo tubo 1 (figura 6.1) e a saída do azoto + humidade pelo tubo 2.



- |                              |                              |               |
|------------------------------|------------------------------|---------------|
| 1 - Tubo de entrada do azoto | 4 - O' Ring                  | 7 - Barquinha |
| 2 - Tubo de saída            | 5 - Parede do forno          |               |
| 3 - Termopar                 | 6 - Revestimento refractário |               |

Figura 6.1 - Esquema do interior do forno

Para testar as condições de funcionamento do forno foram analisadas algumas amostras de água, servindo esta como padrão. Para tal pesaram-se para barquinhas de porcelana, previamente secas, pequenas quantidades de água. Cada barquinha foi então colocada no interior do forno fazendo-se a passagem de azoto até que toda a água tivesse sido arrastada ( admite-se que a titulação fica concluída quando o valor da humidade obtido atinge o valor do branco).

Após alguns ensaios com a água verificou-se que só uma pequena percentagem era detectada na célula.

Fizeram-se também alguns ensaios com rochas, que paralelamente foram analisadas pelos métodos tradicionais, e chegou-se à mesma

conclusão - o sistema tal e qual estava montado não era eficaz, não determinando a totalidade de água que se sabia existir.

Após várias tentativas para tentar resolver o problema, decidiu-se então trocar o tubo de entrada pelo da saída do gás, ou seja, a entrada passou a ser feita pelo tubo 2 e a saída pelo tubo 1, dado que se suspeitava que a água, ao ter de percorrer todo o tubo exterior até à saída, se condensasse numa zona menos quente. Com a troca dos tubos, pretendia-se que a água, após ser libertada, fosse imediatamente conduzida à célula de titulação através do tubo mais estreito interior.

Fizeram-se de novo alguns ensaios com a água tendo sido obtidos resultados bastante satisfatórios, isto é, com cerca de 90% de água titulada.

Pode-se afirmar que esta foi a alteração fundamental para se começar a obter resultados coerentes e significativos. A partir daqui todos os ensaios foram executados mantendo estas condições de montagem do sistema.

#### 6.3.5.3 - Observações

\_ Verificou-se que todo o sistema é muito susceptível à entrada de humidade: em dias quentes e secos os valores dos brancos são bastante mais baixos que nos dias em que a humidade relativa do ar é elevada. É, pois, necessário ter uma maior precaução nesses dias ao manusear o equipamento.

\_ A introdução de amostras no forno tem de ser realizada o mais rapidamente possível de modo a que a humidade que entra para o sistema seja a mínima possível. O branco deve ser feito de maneira a que reproduza essa operação.

\_ Na maior parte das análises realizadas optou-se por fazer sempre um branco antes, dado que este nem sempre se mantinha constante ao longo de um dia de trabalho.

\_ A pressão de azoto usada nos ensaios foi de 1,5 kPa/cm<sup>2</sup>. A uma pressão inferior ( p.ex. 1,0 kPa/cm<sup>2</sup> ) verificou-se que o tempo de ensaio aumenta consideravelmente. Para pressões superiores a entrada de azoto na célula de titulação é muito tumultuosa, não sendo por isso aconselhável.

## 6.4 – Resultados e conclusões

### 6.4.1 - 1ª Parte

Numa primeira fase foram analisadas nove amostras com referências:

SD1

SD2

SD4

SD5

SD6

SD9A

CHa4

MSDb'

SD3B

Determinou-se a água higroscópica e a água total pelos métodos tradicionais (método gravimétrico e de Penfield, respectivamente) e pelo método de Karl Fischer. Para este último método, inicialmente as

amostras foram adicionadas directamente na solução de Karl Fischer segundo o procedimento já referido (ver 6.3.4).

Pretendia-se, com este ensaio, testar a capacidade do reagente de Karl Fischer para titular a água existente nas rochas, nomeadamente a água higroscópica.

Os resultados obtidos para essas amostras vêm apresentados a seguir.

### **\_ Método gravimétrico (H<sub>2</sub>O)**

**Tabela 6.1** – Percentagem de água das amostras SD1, SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida pelo método gravimétrico.

Amostra	Massa cadinho,g	Massa inicial,g	Massa final,g	% H <sub>2</sub> O	%H <sub>2</sub> O média
<b>SD1</b>	29.3822	30.4133	30.3910	2.16	<b>2.07</b>
	28.6465	29.6696	29.6494	1.97	
<b>SD2</b>	29.1641	30.1669	30.1461	2.07	<b>2.07</b>
	26.5472	27.5688	27.5477	2.06	
<b>SD4</b>	28.2299	29.3404	29.3155	2.24	<b>2.26</b>
	27.2542	28.3013	28.2775	2.27	
<b>SD5</b>	26.8035	27.8927	27.8919	0.07	<b>0.08</b>
	28.8127	29.8337	29.8329	0.09	
<b>SD6</b>	27.9190	28.9358	28.9305	0.52	<b>0.51</b>
	27.5415	28.5432	28.5382	0.51	
<b>SD9A</b>	28.7400	29.7485	29.7355	1.29	<b>1.30</b>
	27.3113	28.3159	28.3028	1.31	
<b>CHa4</b>	30.6276	31.6691	31.6638	0.51	<b>0.47</b>
	31.9610	32.9049	32.9008	0.43	
<b>MSDb'</b>	31.7068	32.7248	32.7212	0.35	<b>0.33</b>
	30.9452	31.9190	31.9160	0.31	
<b>SD3B</b>	28.8273	29.8290	29.8247	0.43	<b>0.43</b>
	29.0377	30.0569	30.0525	0.43	

O cálculo da percentagem de água é feito utilizando a expressão:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final}}{\text{Massa inicial} - \text{Massa do cadinho}} * 100$$

**\_ Método de Penfield (H<sub>2</sub>O total)**

**Tabela 6.2** – Percentagem de água total das amostras SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida pelo método de Penfield.

Amostra	Massa de amostra, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% H <sub>2</sub> O total	% H <sub>2</sub> O total média
<b>SD2</b>	0.2763	7.4022	7.3926	3.47	<b>3.38</b>
	0.3052	6.9313	6.9213	3.28	
<b>SD4</b>	0.3210	7.2635	7.2502	4.14	<b>4.01</b>
	0.3162	7.0421	7.0318	3.89	
<b>SD5</b>	0.4168	7.3808	7.3794	0.34	<b>0.35</b>
	0.3581	6.9726	6.9713	0.36	
<b>SD6</b>	0.3632	7.3356	7.3319	1.05	<b>1.00</b>
	0.3629	6.8129	6.8094	0.96	
<b>SD9A</b>	0.4346	7.0002	6.9913	2.05	<b>1.92</b>
	0.4898	7.0748	7.0660	1.80	
<b>CHa4</b>	0.3125	7.8100	7.8243	4.56	<b>4.51</b>
	0.4020	7.2010	7.2189	4.46	
<b>MSDb'</b>	0.3721	6.8120	6.8679	15.01	<b>14.86</b>
	0.2910	7.3150	7.3578	14.71	
<b>SD3B</b>	0.2746	6.9587	6.9500	3.17	<b>3.12</b>
	0.3863	7.5329	7.5210	3.08	

O cálculo da quantidade de água total é realizado segundo a expressão:

$$\% \text{H}_2\text{O}_{\text{total}} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final}}{\text{Massa da amostra}} * 100$$

## Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer

**Tabela 6.3** – Percentagem de água das amostras SD1, SD2, SD4, SD5, SD6, SD9A, CHa4, MSDb' e SD3B obtida por titulação directa com reagente de Karl Fischer.

Amostra	Massa inicial, g	Massa final, g	Massa de amostra, g	Massa de água, µg	% H <sub>2</sub> O	%H <sub>2</sub> O média
<b>SD1</b>	1.43311	1.41691	0.01620	219	1.35	<b>1.43</b>
	1.45772	1.41698	0.04074	622	1.53	
	1.46662	1.41696	0.04966	718	1.44	
	1.46278	1.41692	0.04586	639	1.39	
<b>SD2</b>	1.47815	1.41691	0.06124	581	0.95	<b>0.95</b>
	1.45020	1.41696	0.03324	328	0.99	
	1.44116	1.41689	0.02427	222	0.91	
<b>SD4</b>	1.48036	1.41688	0.06348	689	1.08	<b>1.10</b>
	1.49050	1.41684	0.07366	836	1.13	
<b>SD5</b>	1.49484	1.41688	0.07796	54.8	0.07	<b>0.06</b>
	1.45540	1.41685	0.03855	17.9	0.05	
	1.48254	1.41688	0.06566	40.7	0.06	
<b>SD6</b>	1.49424	1.41683	0.07741	191	0.25	<b>0.25</b>
	1.48337	1.41682	0.06655	162	0.24	
	1.49035	1.41684	0.07351	188	0.26	
<b>SD9A</b>	1.47811	1.41689	0.06122	511	0.83	<b>0.83</b>
	1.49703	1.41686	0.08017	663	0.83	
	1.49562	1.41683	0.07879	660	0.83	
<b>CHa4</b>	1.48795	1.41686	0.07109	578	0.81	<b>0.82</b>
	1.48378	1.41685	0.06693	561	0.84	
<b>MSDb'</b>	1.48385	1.41685	0.06700	305	0.46	<b>0.44</b>
	1.48889	1.41688	0.07201	293	0.41	
<b>SD3B</b>	1.48807	1.41696	0.07111	369	0.52	<b>0.51</b>
	1.48134	1.41686	0.06448	324	0.50	

A percentagem de água é calculada pela expressão :

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{Massa da água}}{\text{Massa da amostra}} * 100$$

**Tabela 6.4** - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 6.1, 6.2 e 6.3.

<b>Amostra</b>	<b>% H<sub>2</sub>O<sup>-</sup></b>	<b>% H<sub>2</sub>O<sub>total</sub></b>	<b>% H<sub>2</sub>O(K.F.)</b>
<b>SD1</b>	2.07	—	1.43
<b>SD2</b>	2.07	3.38	0.95
<b>SD4</b>	2.26	4.01	1.10
<b>SD5</b>	0.08	0.35	0.06
<b>SD6</b>	0.51	1.00	0.25
<b>SD9A</b>	1.30	1.92	0.83
<b>CHa4</b>	0.47	4.51	0.82
<b>MSDb'</b>	0.33	14.86	0.44
<b>SD3B</b>	0.43	3.12	0.51

Nesta primeira parte pretendia-se verificar se a titulação directa das amostras de rochas com solução de Karl Fischer permitia dosear a água existente nessas amostras. Os resultados obtidos (Tabela 6.4) permitem concluir que, para a maioria das amostras analisadas, a solução de Karl Fischer não tem capacidade para titular quer a água superficial (higroscópica) quer a água existente nos interstícios da rocha (combinada). Para essas amostras os valores de água obtidos são muito inferiores aos obtidos na análise gravimétrica e no método de Penfield. No entanto, para as amostras SD5, MSDb' e SD3B, que apresentam teores de água bastante baixos (inferiores a 0.5%), o método de Karl Fischer parece permitir dosear a água superficial (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) da amostra. Estes resultados

evidenciam a incapacidade do reagente de Karl Fischer de titular a água superficial para além de uma certa percentagem da sua quantidade total. Duas causas que poderão estar na origem deste problema:

- a) Por um lado as amostras não se dissolvem no reagente de Karl Fischer (não se detectando toda a água total).
- b) Por outro lado podem formar aglomerados de partículas, impossibilitando a determinação da água higroscópica.

#### 6.4.2 – 2ª Parte

Nesta 2ª parte foram analisadas novas amostras, com referências:

240

241

242

243

244

246

248

252

253

Estas amostras foram as que levantaram o problema da validade do método tradicional de Penfield, tal como já foi referido.

As amostras foram primeiro analisadas pelos métodos tradicionais (gravimétrico, de Penfield e “Perda ao Rubro”). O método de Karl Fischer foi depois testado a duas temperaturas de forno distintas: 110° C e 950° C.

Numa analogia com os métodos tradicionais tentou-se, através deste novo método, dosear os vários tipos de água nas rochas: a 110° C a água higroscópica e a 950° C a água total.

**- Método gravimétrico (110°C)**

**Tabela 6.5** – Percentagem de água higroscópica das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 248, 252 e 253 obtida pelo método gravimétrico.

Amostra	Massa do cadinho, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% H <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> O média
<b>240</b>	29.7945	30.8997	30.8789	1.88	<b>1.89</b>
	26.4774	27.4753	27.4563	1.90	
<b>241</b>	41.0680	42.1378	42.1246	1.23	<b>1.24</b>
	30.6286	31.6429	31.6302	1.25	
<b>242</b>	29.7590	30.7601	30.7565	0.36	<b>0.36</b>
	29.2833	30.2954	30.2918	0.36	
<b>243</b>	25.3714	26.3753	26.3711	0.42	<b>0.43</b>
	28.6906	29.6865	29.6822	0.43	
<b>244</b>	30.4476	31.4434	31.4393	0.41	<b>0.44</b>
	26.8664	27.8502	27.8455	0.48	
<b>246</b>	31.7948	32.7911	32.7704	2.08	<b>2.05</b>
	26.6134	27.6198	27.5994	2.03	
<b>248</b>	31.9590	32.9732	32.9720	0.12	<b>0.12</b>
	27.8590	28.8505	28.8492	0.13	
<b>252</b>	29.5094	30.5097	30.5045	0.52	<b>0.52</b>
	34.3281	35.3257	35.3206	0.51	
<b>253</b>	16.2532	17.2541	17.2483	0.58	<b>0.64</b>
	29.6316	30.6395	30.6324	0.70	

## \_ Método de Penfield

**Tabela 6.6** – Percentagem de água total das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 248, 252 e 253 obtida pelo método de Penfield.

Amostra	Massa de amostra, g	Massa inicial, g	Massa final, g	% H <sub>2</sub> O total	% H <sub>2</sub> O total média
<b>240</b>	0.2390	4.4575	4.4405	7.11	<b>7.50</b>
	0.2280	4.2931	4.2751	7.89	
<b>241</b>	0.3054	4.4898	4.4690	6.81	<b>6.80</b>
	0.2077	4.4892	4.4751	6.79	
<b>242</b>	0.2801	4.5329	4.5210	4.25	<b>4.44</b>
	0.2027	4.3983	4.3889	4.64	
<b>243</b>	0.2083	7.3958	7.3807	7.25	<b>7.22</b>
	0.2352	4.4211	4.4042	7.19	
<b>244</b>	0.2685	4.3263	4.3086	6.59	<b>6.84</b>
	0.1978	4.3585	4.3445	7.08	
<b>246</b>	0.2417	4.7175	4.7026	6.16	<b>6.25</b>
	0.3130	4.3770	4.3172	6.33	
<b>248</b>	0.4068	6.3917	6.3879	0.93	<b>0.96</b>
	0.2406	6.0957	6.0933	1.00	
<b>252</b>	0.2705	7.3702	7.3527	6.47	<b>6.44</b>
	0.1762	7.3086	7.2973	6.41	
<b>253</b>	0.2639	4.3797	4.3611	7.05	<b>7.04</b>
	0.3012	7.3196	7.2984	7.04	

- "Perda ao Rubro" (950°C)

**Tabela 6.7** – Perda de voláteis das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 252 e 253.

Amostra	Massa cadinho, g	Massa inicial, g	Massa de amostra, g	Massa final, g	Perda ao Rubro, %
<b>240</b>	29.7945	30.8997	1.1052	30.8082	<b>8.28</b>
<b>241</b>	28.0837	29.1514	1.0677	29.0798	<b>6.72</b>
<b>242</b>	29.2833	30.2954	1.0121	30.2574	<b>3.75</b>
<b>243</b>	28.6906	29.6865	0.9959	29.6328	<b>5.39</b>
<b>244</b>	26.8664	27.8502	0.9838	27.7992	<b>5.18</b>
<b>246</b>	26.6134	27.6198	1.0064	27.5369	<b>8.24</b>
<b>252</b>	29.5094	30.5097	1.0003	30.4587	<b>5.10</b>
<b>253</b>	29.6316	30.6395	1.0079	30.5823	<b>5.68</b>

A expressão a utilizar no cálculo da "Perda ao Rubro" é :

$$\text{P.R.} = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa inicial}}{\text{Massa da amostra}} * 100$$

**- Titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno**

a) Temperatura do forno : 110°C

**Tabela 6.8** – Percentagem de água das amostras SD2, 240, 241, 242, 243, 244, 248, 252 e 253 obtida por titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno a 110°C.

Amostra	Massa inicial,g	Massa final,g	Massa de amostra,g	Massa de H <sub>2</sub> O,µg(*)	% H <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> O média
<b>SD2</b>	8.73660	8.85665	0.12005	2429	2.02	<b>2.02</b>
<b>240</b>	8.51995	8.65735	0.13740	3496	2.54	<b>2.35</b>
	8.63175	8.74050	0.10875	2541	2.33	
	8.40555	8.52345	0.11790	3025	2.56	
	8.40465	8.48680	0.08215	2159	2.63	
	8.75670	8.85730	0.10060	2251	2.24	
	8.49455	8.59635	0.10180	2338	2.30	
	8.42010	8.52040	0.10030	2218	2.21	
	8.60915	8.69985	0.09070	1822	2.01	
<b>241</b>	8.61635	8.77620	0.15985	1956	1.22	<b>1.23</b>
	8.40765	8.48180	0.07415	920	1.24	
<b>242</b>	8.52250	8.75720	0.23470	777	0.33	<b>0.45</b>
	8.40590	8.91175	0.50585	2732	0.54	
	8.54775	9.00730	0.45955	2075	0.45	
	8.40270	8.82545	0.42275	2088	0.49	
<b>243</b>	8.47875	8.97955	0.50080	3663	0.73	<b>0.66</b>
	8.60290	9.10155	0.49865	3450	0.69	
<b>244</b>	8.50490	9.00730	0.50240	3513	0.70	<b>0.72</b>
	8.41160	8.91180	0.50020	3709	0.74	
<b>248</b>	8.53575	8.80580	0.27005	391	0.14	<b>0.14</b>
<b>252</b>	8.47820	8.68985	0.21165	1109	0.52	<b>0.60</b>
	8.52185	8.74480	0.22295	1453	0.65	
	8.50460	8.74660	0.24200	1550	0.64	
<b>253</b>	8.47795	8.64210	0.16415	1057	0.64	<b>0.64</b>
	8.40670	8.94945	0.54275	3459	0.64	

\* ) Valor corrigido do branco

b) Temperatura do forno: 950°C

**Tabela 6.9** – Percentagem de água das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 246, 252 e 253 obtida por titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno a 950°C.

Amostra	Massa inicial, g	Massa final, g	Massa de amostra, g	Massa de H <sub>2</sub> O, µg <sup>(*)</sup>	% H <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> O média
<b>240</b>	8.75610	8.85635	0.10025	7635	7.62	<b>7.47</b>
	8.54980	8.75850	0.20870	15097	7.23	
	8.87085	8.97085	0.10000	7569	7.57	
<b>241</b>	8.49255	8.59245	0.09990	6810	6.82	<b>6.92</b>
	8.40765	8.48180	0.07415	5211	7.03	
<b>242</b>	8.86915	9.00505	0.13590	6333	4.66	<b>4.40</b>
	8.34710	8.53075	0.18365	7294	3.97	
	8.82010	9.11620	0.29610	12688	4.28	
	8.81460	9.04380	0.22920	10748	4.69	
<b>243</b>	8.48270	8.59965	0.11695	8432	7.21	<b>7.02</b>
	8.83190	8.93045	0.09855	6734	6.83	
<b>244</b>	8.78420	8.95930	0.17510	11120	6.35	<b>6.53</b>
	8.61320	8.79185	0.17865	11989	6.71	
<b>246</b>	8.49300	8.59000	0.09700	6040	6.23	<b>6.12</b>
	8.60270	8.70900	0.10630	6388	6.01	
<b>252</b>	8.40135	8.50560	0.10425	6167	5.92	<b>6.09</b>
	8.53540	8.65540	0.12000	7629	6.34	
	8.60205	8.70070	0.09865	5919	6.00	
<b>253</b>	8.50445	8.67920	0.17475	12090	6.91	<b>6.74</b>
	8.50035	8.60060	0.10025	6594	6.58	

\*) Valor corrigido do branco.

**Tabela 6.10** - Quadro síntese comparativo dos valores médios apresentados nas tabelas 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9.

Amostra	% H <sub>2</sub> O- (KF) Forno:110°C	% H <sub>2</sub> O- (M.G.)	% H <sub>2</sub> O <sub>total</sub> (KF) Forno:950°C	% H <sub>2</sub> O total(M.P)	P.R.,%
<b>240</b>	2.35	1.89	7.47	7.50	8.28
<b>241</b>	1.23	1.24	6.92	6.80	6.72
<b>242</b>	0.45	0.36	4.40	4.44	3.75
<b>243</b>	0.66	0.43	7.02	7.22	5.39
<b>244</b>	0.72	0.44	6.53	6.84	5.18
<b>246</b>	—	2.05	6.12	6.25	8.24
<b>248</b>	0.14	0.12	—	0.96	1.17
<b>252</b>	0.60	0.52	6.09	6.44	5.10
<b>253</b>	0.64	0.64	6.74	7.04	5.68

K.F.- Método de Karl Fischer

M.G.- Método gravimétrico

M.P. – Método de Penfield

Nesta segunda parte foi usado o forno em conjugação com o sistema original de Karl Fischer, tendo as amostras sido submetidas a duas temperaturas distintas: 110°C e 950°C.

Em ambos os casos o método de Karl Fischer revelou-se eficaz no doseamento da água. Os resultados obtidos com uma mesma amostra apresentam uma boa reprodutibilidade (tabelas 6.8 e 6.9) e esse valores são concordantes com os obtidos pelos métodos tradicionais (tabela 6.10). Daqui se conclui que o método de Penfield é, contrariamente ao que se previa, um método que permite determinar eficazmente a quantidade de água total em amostras de rochas.

## 6.5 – Análise completa das rochas

Tendo sido afastada a possibilidade de o método de Penfield estar na origem da discrepância entre os valores de água total e da “Perda ao Rubro”, em face dos resultados obtidos pelo método de Karl Fischer, questionou-se então o método da “Perda ao Rubro”.

Para melhor se poder avaliar o comportamento de cada amostra foi feita uma análise completa dos elementos maiores. Os valores obtidos para cada uma das amostras encontram-se na tabela seguinte.

**Tabela 6.11** – Análise dos elementos maiores das amostras 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 248, 252 e 253.

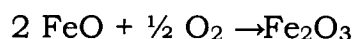
(valores em %)

Amostra	240	241	242	243	244	245	246	248	252	253
SiO <sub>2</sub>	68.57	67.44	69.75	52.56	52.67	42.35	79.41	78.54	58.60	54.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.29	12.42	8.45	13.87	13.69	14.71	10.98	12.36	12.91	13.02
FeO	1.51	6.97	11.42	18.03	18.48	0.94	0.15	0.69	14.56	14.55
MnO	0.03	0.05	0.09	0.15	0.14	0.04	<0.02	0.05	0.12	0.13
CaO	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.28	<0.04	<0.04
MgO	1.01	1.87	2.37	4.12	3.16	0.35	0.05	0.11	3.64	3.70
Na <sub>2</sub> O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	4.90	<0.20	<0.20
K <sub>2</sub> O	0.11	0.12	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.05	0.90	<0.03	<0.03
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.12	0.29	0.57	0.59	0.74	0.12	0.04	0.53	0.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.03	<0.03	<0.03	0.04	<0.03	0.06	<0.03	<0.03	<0.03	0.05
H <sub>2</sub> O Total	7.57	6.80	4.44	7.22	6.84	10.42	6.25	0.88	6.44	7.04
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.89	1.25	0.36	0.43	0.44	2.18	2.05	0.12	0.52	0.60
P. R.	8.28	6.72	3.75	5.39	5.18	11.11	8.24	1.17	5.10	5.68
P. R. - H <sub>2</sub> O Total		0.08	0.69	1.83	1.66				1.34	1.36

Desta análise ressalta o teor elevado de FeO existente nas amostras que apresentam a discrepância dos valores de água total e “Perda ao Rubro”, nomeadamente as amostras 241, 242, 243, 244, 252 e 253. Verifica-se também que quanto maior é a percentagem de FeO maior é essa diferença.

Colocou-se então a hipótese de haver uma reacção de oxidação do FeO durante a análise da “Perda ao Rubro” da amostra, dado que esta é feita numa mufla em atmosfera oxidante.

O Ferro existente no estado de oxidação +2 passa ao estado de oxidação +3, de acordo com a reacção:



De facto, nesta transformação há um aumento de massa uma vez que a massa molecular do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (159,69g/mol) é superior à do FeO (71,85g/mol). Isto tem como consequência a diminuição do valor final da “Perda ao Rubro”, que no caso das amostras com teores mais altos de FeO, esse valor é realmente inferior ao da água total.

Para comprovar estes factos foi feito um estudo Químico-Mineralógico numa dessas amostras (amostra 252 – ref<sup>a</sup> MSDXXA) cujos resultados apresentados em anexo comprovam o que se suspeitava, isto é, o ganho de massa que se observa na análise da “Perda ao Rubro” está associada a reacções de oxidação do FeO.

Como conclusão podemos afirmar que o significado geológico da “Perda ao Rubro” – desidratação e perda de voláteis só é válido se se garantir que durante essa análise não se iniciam reacções de transformação, nomeadamente de oxidação-redução.

## 7 – Sugestões para trabalho futuro

A parte tubular do forno é uma das componentes mais importantes de todo o sistema e por isso deve ser melhor rentabilizada. Assim, sugere-se que esse tubo seja ainda mais reduzido; idealmente o seu tamanho seria ligeiramente maior que o de uma barquinha, para que a introdução de humidade seja a menor possível.

Um dos problemas que surgiu quando o forno era colocado a 950° C era a libertação de pequenas partículas de um material que se verificou ser cola usada para as ligações no interior desse tubo. Isso tinha como consequência imediata o entupimento do tubo de saída do gás na célula de titulação, para além de possíveis contaminações. Uma solução provisória adoptada foi o alargamento desse tubo; no entanto tal facto deve ser tido em conta quando for construído novo tubo.

É necessário também otimizar os brancos, isto é, diminuir o seu valor para que com isso se diminua não só o tempo de análise com também se melhore a reprodutibilidade dos resultados e se consiga obter limites de quantificação o mais baixo possível. Isso pode ser conseguido usando um azoto mais puro (isto é, com um teor de humidade mais baixo) e ainda usando um sistema mais eficaz para a sua secagem.

## 8 – Conclusão final

O objectivo principal deste trabalho, que consistia no desenvolvimento de um novo método para a determinação da água em materiais que só libertam a água a temperaturas elevadas, foi alcançado.

Tendo como referência o forno existente no IGM para o doseamento de carbono e enxofre, foi possível construir um novo forno que depois foi acoplado à célula de titulação de Karl Fischer. Foram feitas algumas modificações na parte tubular do mesmo até se conseguir uma remoção eficaz da água libertada no forno.

Foram também realizados vários ensaios de optimização das condições de operação, nomeadamente do caudal de azoto, do processo de secagem do gás, da toma de amostra a usar, do tempo de análise e do branco, entre outros.

Em relação aos ensaios preliminares obtiveram-se resultados bastante satisfatórios. Tanto no caso das amostras N, N-Dimetilformamida e acetona, como no caso da água destilada, os resultados pelo método de Karl Fischer apresentaram elevada exactidão e precisão.

No caso das amostras de gasóleo e de açúcar o método revelou-se eficaz no doseamento da água, e conseguiu dar resposta aos problemas surgidos com essas amostras, para além de contribuir para a verificação das condições de funcionamento do aparelho e para a optimização de alguns parâmetros de análise.

O método de titulação coulométrica com reagente de Karl Fischer e forno acoplado revelou-se eficaz no doseamento dos vários tipos de água em materiais geológicos e permitiu constatar que o método tradicional de Penfield se mantém válido para a determinação da água total nesses materiais. Para além disso, foi possível determinar a causa dos valores aparentemente incoerentes da água total e da “Perda ao Rubro” que certas amostras apresentam e alertar para a necessidade de se avaliar

correctamente os valores da “Perda ao Rubro” em função das condições em que a análise é realizada e em função da existência ou não de elementos facilmente oxidáveis nessas mesmas amostras.

## Bibliografia

- 1 – J. Mitchell, D. M. Smith, *Aquametry*, 2<sup>nd</sup> ed., Interscience, New York, **1977**.
- 2 – F. Sherman, I. Kuselman, *Accred. Qual. Assu.*, Springer-verlag, **1994**, 4, 230.
- 3 – Kazuhisa Yamaya, *Analytica Chimica Acta*, **1979**, 110, 233.
- 4 – J. M. de Bruijn, A. A. W. Marijnissen, *Proceedings of the conference on sugar processing research*, New Orleans, **1996**.
- 5 – N. R. Piper, *Int. Sugar J.*, **1973**, 75, 74.
- 6 – H. S. Washington, **The chemical analysis of rocks**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1930.
- 7 – Eugen Scholz, *Hydranal Manual*, Riedel-de Haën, Seelze, 1994.
- 8 – Manual de instruções do coulômetro 652 KF.

**ANEXO**



RELATÓRIO

Relatório nº 12 / RMIN / 99  
Página nº 1 de 5  
Nº Ordem Lab 280 / 99

Amostras MSDXXA (rocha básica)

Requerente Drª Maria José do Canto

Req nº 007/5  
FAX

Estudo Solicitado Químico-mineralógico

Data de entrada no Lab.: 24/5/99

Secção: Caracterização de Minerais Não-Metálicos e  
Matérias-Primas Cerâmicas

Registo: 5942NM

Data de Início dos Ensaios: 24/05/99

Data de Conclusão dos Ensaios: 25/05/99

## INFLUÊNCIA DO IÃO $Fe^{2+}$ NOS VALORES DA PERDA AO RUBRO

### 1. OBJECTIVO

A secção de Química do Laboratório do IGM tem em mãos um projecto que visa implementar um novo método para a determinação de água higroscópica e água combinada em minerais e rochas, por titulação coulométrica com o reagente de Kark Fischer.

Os resultados obtidos por aplicação desta metodologia podem considerar-se excelentes, revelando uma concordância estreita com os doseamentos efectuados para aqueles parâmetros químicos, pelo método clássico.

Contudo, levantam-se dificuldades de interpretação para algumas amostras, porquanto o somatório dos valores obtidos na determinação de  $H_2O^-$  e  $H_2O^+$  é superior ao valor da Perda ao Rubro o que, em princípio, não é plausível.

Este estudo tem por finalidade explicar, do ponto de vista químico-mineralógico, aquela aparente incongruência que poderia levar o utilizador menos avisado a questionar a validade daqueles métodos.



*Mano*

Relatório nº 12/RMIN/99  
Página nº 2 de 5  
Nº Ordem Lab 280 / 99

## 2. METODOLOGIA

Escolheu-se para estudo a amostra MSDXXA, por se tratar de um caso paradigmático relativamente à problemática em questão, a qual foi alvo de diversos ensaios que envolveram as seguintes técnicas:

- Difracção de Raios X
- Fluorescência de Raios X
- Microsonda electrónica
- Análise Térmica Diferencial e Ponderal simultâneas



Relatório nº  
Página nº  
Nº Ordem Lab

12/RMIN/99  
3 de 5  
280 / 99

### 3. RESULTADOS OBTIDOS. SUA ANÁLISE. CONCLUSÕES

A composição mineralógica semi-quantitativa obtida por difracção de Raios X (Difractograma da fig. 1, em anexo) evidencia as seguintes fases cristalinas:

Clorite .....70%  
Quartzo .....30%

A análise química dos elementos maiores,  $H_2O^-$ ,  $H_2O^+$  e P.R. correspondentes conduziu aos seguintes valores:

SiO <sub>2</sub>	58,60%	Na <sub>2</sub> O	<0,20%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,91%	K <sub>2</sub> O	<0,03%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (total)	18,61%	TiO <sub>2</sub>	0,53%
FeO	14,52%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03%
MnO	0,12%	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,52%
CaO	<0,04%	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,92%
MgO	3,64%	P.R.	5,07%

Verifica-se, assim, que a rocha em estudo é constituída majoritariamente por clorite e quartzo. Ao atentarmos nos teores em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> constatamos que a análise química é perfeitamente compatível com aquela composição mineralógica.

Contudo, da leitura dos dados químicos ressalta, por um lado, a incongruência entre o valor da P.R. e o imputável à perda dos voláteis e, por outro, o teor elevado em Fe total.



Relatório nº  
Página nº  
Nº Ordem Lab

12/RMIN/99  
4 de 5  
280 / 99

Como não foi detectada, por difracção de raios X, a presença de Fe sob a forma cristalina, teremos de admitir, face à composição mineralógica da amostra, a incorporação preferencial daquele elemento na estrutura das clorites, ainda que não seja de excluir, também, a sua ocorrência sob a forma coloidal, embora em quantidade diminuta, como indiciam os valores da  $H_2O^+$  e P.R.

A análise efectuada na Microsonda Electrónica deverá ser considerada como semi-quantitativa, uma vez que não foi possível obter um polimento perfeito da superfície, por se tratar de uma amostra pulverulenta, com granulometria de moagem inferior a 63 micra, o que determinou que o feixe electrónico excitasse simultaneamente cristais de clorite e quartzo, como se reflecte na composição média, que a seguir se apresenta, com teores de  $SiO_2$  mais elevados e de  $Al_2O_3$  mais baixos que o normal em clorites.

Contudo, este estudo veio confirmar claramente a clorite como mineral predominante, acompanhada pelo quartzo e, a presença de Fe em quantidade significativa na estrutura daquele mineral argiloso.

<b>SiO<sub>2</sub></b>	44,87±6,82%	<b>MgO</b>	4,15±0,73%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,78±2,39%	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,02±0,01%
<b>FeO (total)</b>	20,51±2,59%	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,02±0,01%
<b>MnO</b>	0,14±0,05%	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,19±0,51%
<b>CaO</b>	0,03±0,02%	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02±0,02%

Estamos, pois, em presença de clorites que sofreram substituições isomórficas de monta, provavelmente de iões  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  nas camadas octaédricas e de  $Si^{4+}$  por  $Fe^{3+}$  nas camadas tetraédricas.

O resultado do tratamento térmico da amostra MSDXXA, até cerca dos  $\cong 1000^\circ C$ , está patente no diagrama ATD/TGA (figura 2).

Da sua análise infere-se da existência de fenómenos endotérmicos que correspondem à libertação de água higroscópica ( $\cong 70^\circ C - 200^\circ C$ ) e de cristalização, ligada, quer às camadas octaédricas brucíticas ( $\cong 450^\circ C - 600^\circ C$ ), quer às camadas octaédricas aluminosas ( $\cong 600^\circ C - 780^\circ C$ ). Estas reacções, devidas à destruição da estrutura das clorites, são acompanhadas das concomitantes perdas de massa que, no caso vertente, são da ordem dos 5,6%.



Relatório nº 12 / RMIN / 99  
Página nº 5 de 5  
Nº Ordem Lab 280/99

De assinalar ainda que, a partir dos  $\cong 905^{\circ}\text{C}$  verificam-se ganhos de massa por parte da amostra ( $\cong 2\%$ ), que culminam próximo dos  $988^{\circ}\text{C}$ , temperatura a partir da qual adquire peso constante (o intervalo de tempo que medeia estas temperaturas é sensivelmente de 70 minutos).

Este fenómeno de ganho de massa poderá estar associado a reacções de oxidação em que o  $\text{Fe}^{2+}$  terá um papel dominante.

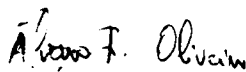
Com efeito, o diagrama de raios X (figura 3), obtido após calcinação da amostra durante 2 horas à temperatura  $\cong 1000^{\circ}\text{C}$ , põe em evidência uma composição mineralógica onde se destaca a hematite e o quartzo.


Face a estes resultados, somos levados a concluir, na circunstância:

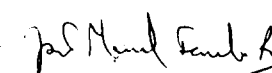
- Pela validade inquestionável dos métodos utilizados para o doseamento de  $\text{H}_2\text{O}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}^+$  (clássico e de titulação coulométrica).
- Pela necessidade de ponderar os valores da P.R., sempre que os materiais geológicos em análise possuam iões facilmente oxidáveis.

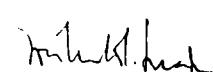
Laboratório do IGM, 25/5/99

Os Geólogos

  
Alvaro F. Oliveira

  
Cristina Carvalho

  
J. Farinha Ramos

  
José Grade

Amostra tal-qual,  
não orientada

Radiação -  $Co_{K\alpha 1}$

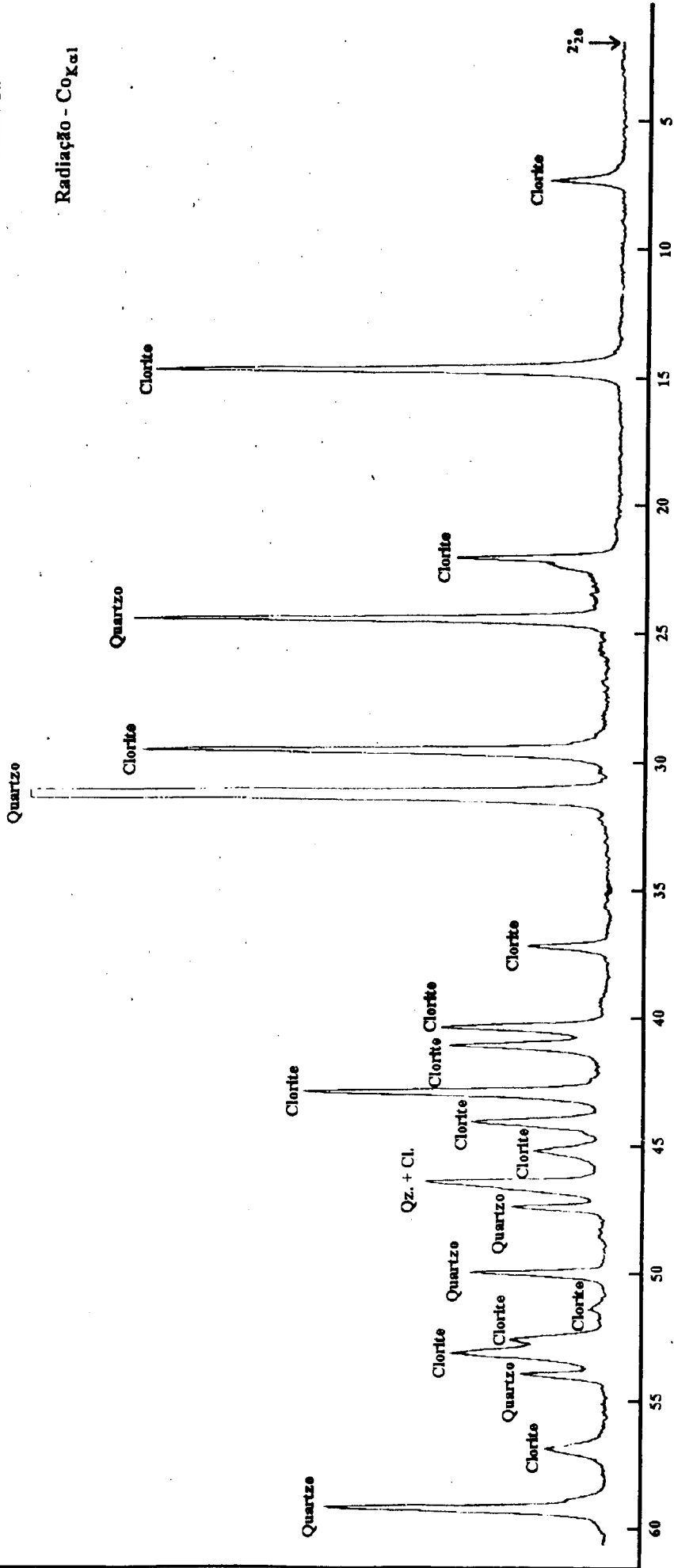


Figura 1

# DIAGRAMA de ATD/TGA

File Name: MSDXXAR.D40  
Acquisition Date: 99/05/10

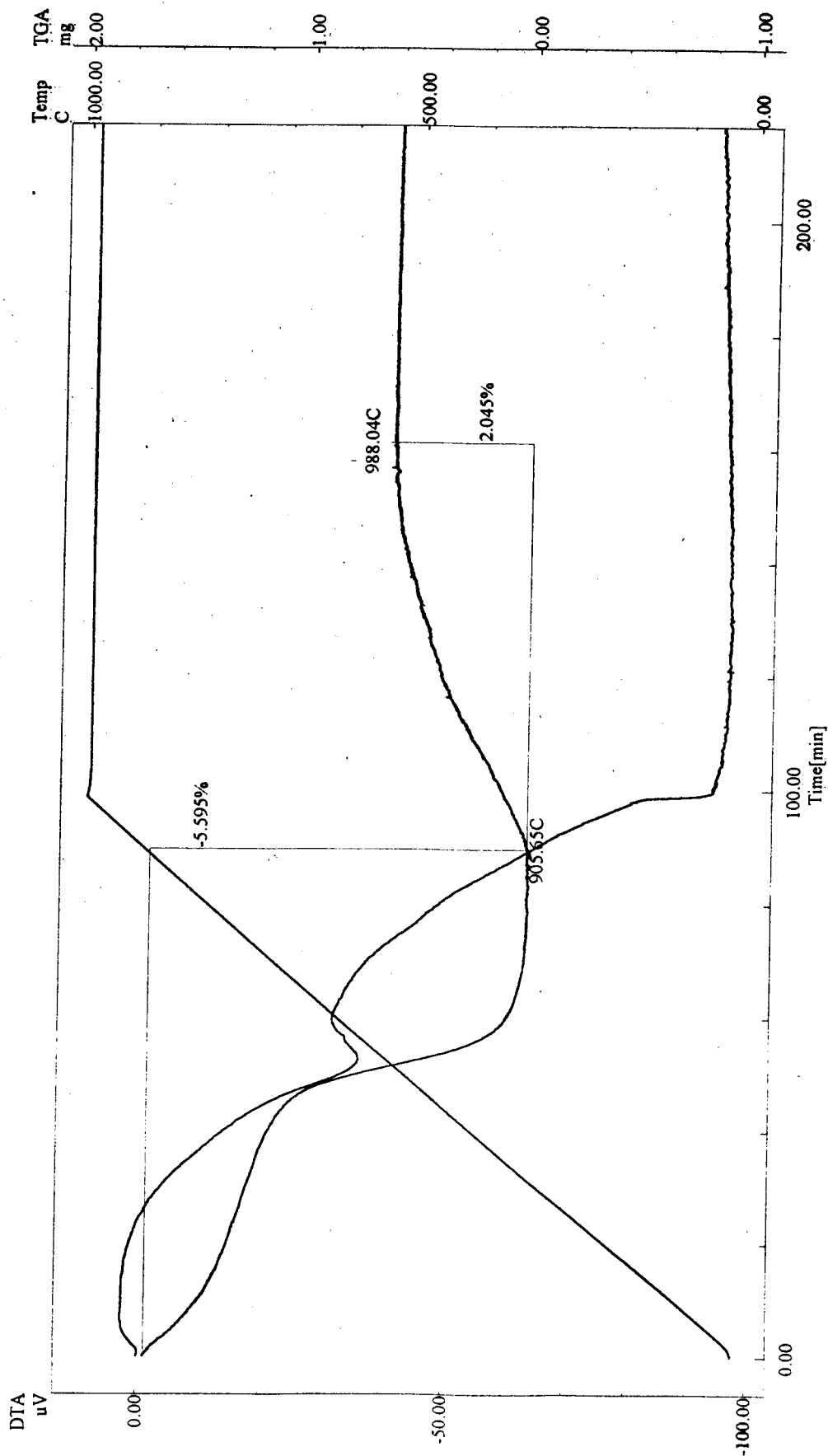


fig.2

Temp Program  
Rate [C/min] 10.0  
Hold Temp [C] 1000.0  
Hold Time [min] 120.0

Amostra tal-qual,  
não orientada  
(após aquecimento a 1000° C)

Radiação - CoK $\alpha$ 1

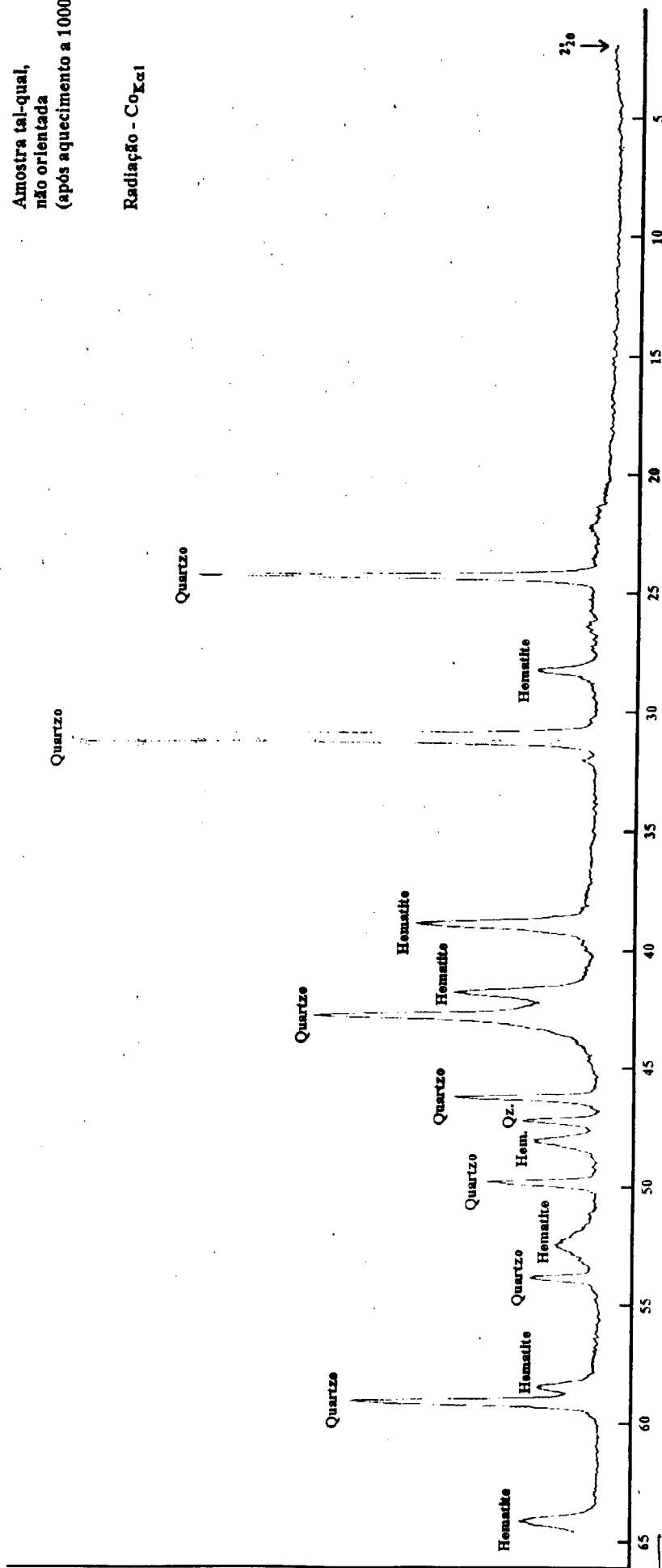


Figura 3