

**ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AJUSTE DE pH EM ANÁLISE
DE FLUORETO POR ÍON SELETIVO**

WANESSA SOARES GOMES DE CARVALHO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MARÇO 2015

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AJUSTE DE pH EM ANÁLISE DE FLUORETO POR ÍON SELETIVO

WANESSA SOARES GOMES DE CARVALHO

“Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.”

Orientador: Luís César Passoni

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO 2015

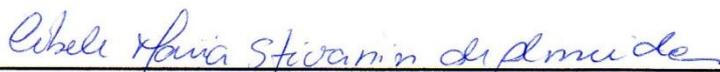
**ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AJUSTE DE pH EM ANÁLISE
DE FLUORETO POR ÍON SELETIVO**

WANESSA SOARES GOMES DE CARVALHO

“Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.”

Aprovada em:

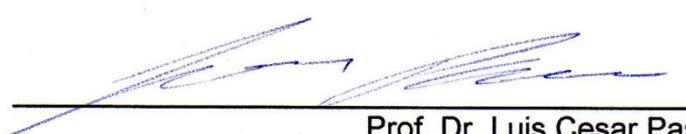
Banca Examinadora:



Prof^ª. Dr^ª. Cibele Maria Stivanin de Almeida



M.s. Samila Ribeiro Morcelli



Prof. Dr. Luis Cesar Passoni
(Orientador)

Aos meus pais, irmãos e minha família que, com muito carinho, apoio e força me ajudaram a superar todos os obstáculos para concluir mais uma etapa importante da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por permitir que chegasse até aqui;

Aos meus pais, Regina Lúcia e Marcos que me ajudaram em todos os momentos dessa caminhada;

Aos meus irmãos, Waleska e José Herbert que pelo carinho, apoio, compressão e muita paciência;

A Kamila, Ozinete, Aline, Danillo e minha família, que sempre me ajudaram, me apoiaram e me deram força e estiveram comigo em todos os momentos para seguir em frente e concluir esta etapa;

Ao Prof. Dr. Luis Passoni pela orientação, paciência e que me ajudou a concluir este trabalho;

Ao Prof. Dr. José Augusto Pedro Lima por todos os ensinamentos;

A todos os amigos que não foram citados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para essa realização.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
1. INTRODUÇÃO	7
1.2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA	8
1.3. ELETRODOS INDICADORES	10
1.3.1. ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS	10
1.3.2. ELETRODOS INDICADORES DE MEMBRANA.....	11
1.3.3. ELETRODOS DE MEMBRANA CRISTALINA	13
2. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4. CONCLUSÃO	26
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

RESUMO

A potenciometria é uma técnica bastante utilizada atualmente. Há no mercado diversos tipos de eletrodos. O eletrodo de íon seletivo para fluoreto e o eletrodo de pH são exemplos de eletrodos de membrana e foram utilizados no experimento. Para a realização dos testes foi necessário o uso de solução tampão chamada TISAB (Total ionic strength adjustment buffer). Segundo o manual do eletrodo, diz que há necessidade de ajuste de pH antes da adição do TISAB para amostras altamente alcalinas e ácidas. Neste trabalho estudou-se a interferência do ajuste do pH antes da adição do TISAB, para isso foi realizado testes ajustando o pH e sem ajustar. Com base nos dados obtidos e realizando os testes estatísticos Q e F pode-se verificar que não há diferença significativa entre ajustar o pH antes da adição do TISAB e não ajustá-lo.

Palavras-chave: potenciometria; eletrodo; fluoreto;

ABSTRACT

The potentiometric is a technique widely used today. There are on the market various types of electrodes. The ion-selective electrodes for fluoride and the pH electrode are examples of membrane and electrodes were used in the experiment for the tests, the use of buffer solution called TISAB (Total ionic strength adjustment buffer) is required. According to the electrode manual, says there is need for pH adjustment before addition of TISAB to highly alkaline and acidic samples. In this work, the interference of the pH adjustment before addition of TISAB for this testing was conducted without adjusting the pH and adjust. Based on the obtained data and performing statistical tests Q and F can be seen that there is no significant difference between the pH adjusted prior to addition of TISAB not adjust it.

Key Words: potentiometric; electrode, fluoride

1. INTRODUÇÃO

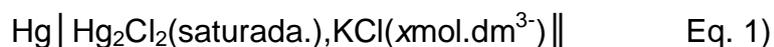
A potenciometria é uma técnica bastante utilizada atualmente, por meio da qual pode-se quantificar limites muito baixo do analito. Esta técnica está compreendida dentro na química eletroanalítica, que reúne processos diretamente relacionados com as propriedades elétricas de uma solução (SKOOG, 2002). O nome potenciometria surge devido ao uso de eletrodos para a medida do potencial elétrico gerado (HARRIS, 2011). No início, era bastante empregado o uso de eletrodos indicadores de vidro e um eletrodo de referência de calomelano. Com o tempo estes dois eletrodos foram substituídos por apenas um, o eletrodo combinado (VOGUEL, 2002). Na Figura 1, apresenta um exemplo de potenciômetro com eletrodo combinado de pH.



Figura 1 – Potenciômetro com eletrodo combinado de pH
Fonte: (Metrohm, 2015)

1.2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Para se realizar uma medida potenciométrica é de suma importância ter o conhecimento do potencial de meia célula do eletrodo e este deve ser constante, por ter esta característica o chamamos de eletrodo de referência. O potencial do eletrodo de referência deve se manter constante durante a análise e será a base para a determinação do potencial da célula. Outra característica importante para o eletrodo de referência é que a reação envolvida deve ser reversível (SKOOG, 2002). Os eletrodos de referência mais comuns são os de calomelano e de prata-cloreto de prata. Na figura 2 é apresentado o eletrodo de calomelano, constituído de solução saturada de cloreto de mercúrio (I) e cloreto de potássio, para o qual segue reação abaixo:



na qual 'x' corresponde a concentração de cloreto de potássio na solução. (SKOOG, 2002)

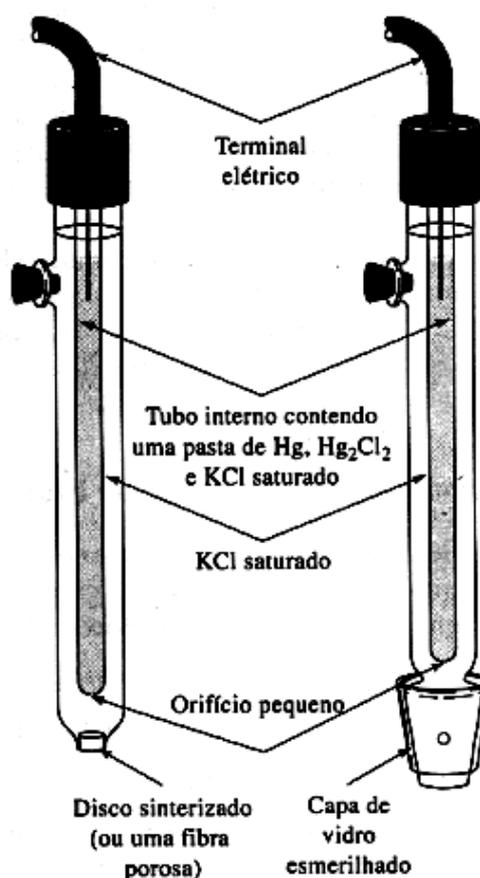
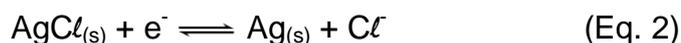


Figura 2 – Eletrodo referência de Calomelano (SKOOG, 2002).

Este tipo de eletrodo foi bastante utilizado por ser de fácil construção e por seu potencial ser extremamente constante. Com o tempo foi sendo substituído pelo de prata/cloreto de prata, mais tolerante à temperatura e menos tóxico que o calomelano. Os eletrodos de prata/cloreto de prata são os mais comercializados atualmente. Similar ao calomelano, ele também é preparado com uma solução, no caso, solução saturada de cloreto de potássio. O potencial do eletrodo é descrito pela seguinte semi-reação: (SKOOG, 2002)



Os eletrodos Ag/AgCl são constituídos por um fio de prata ou de platina recoberto por uma camada de cloreto de prata que está imersa em uma solução saturada de cloreto de potássio (VOGUEL, 2002).

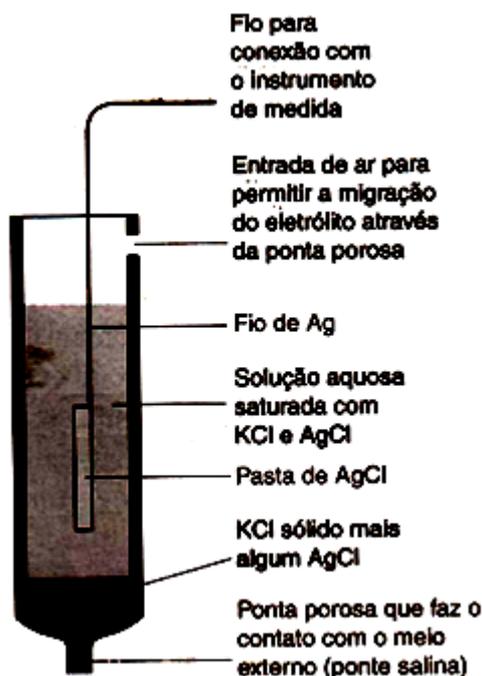


Figura 3 – Eletrodo de Referência de Prata/Cloreto de Prata

1.3. ELETRODOS INDICADORES

1.3.1. ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS

O potencial dos eletrodos indicadores depende da atividade do analito a ser determinado. Um eletrodo ideal deve ter uma resposta rápida e reprodutibilidade frente a uma determinada atividade de um íon presente na solução (SKOOG, 2002). O mais utilizado é constituído de platina que é um material inerte, sua principal característica é proporcionar o deslocamento de elétrons. (HARRIS, 2011). Os eletrodos indicadores metálicos são subdivididos em eletrodo de primeira classe, segunda classe, terceira classe e redox. (SKOOG, 2002)

O eletrodo de primeira classe tem o equilíbrio direto com o cátion derivado do metal do eletrodo, havendo apenas uma reação. Este não é muito utilizado para análises potenciométricas, um dos principais motivos é a baixa seletividade, fazendo com que outros cátion ou ânions indesejáveis sejam oxidados.

Eletrodos de segunda classe respondem à atividade de um ânion com o qual seu íon metálico forme precipitado ou um complexo estável. Um exemplo de eletrodo de segunda classe é o eletrodo de prata, que funciona como eletrodo de segunda classe para ânions haleto e para ânions que se comportem como haleto.

Os eletrodos de terceira classe podem ser confeccionados de forma a responderem a um cátion distinto de sua composição, sob condições específicas. Um Exemplo é a utilização de um eletrodo de mercúrio para a determinação de Ca^{2+} .

Os eletrodos redox são utilizados para sistemas de oxido/redução. Os eletrodos mais indicados são os de platina, ouro, paládio ou de outros metais inertes. Nestas situações o eletrodo funciona como fonte ou depósitos para elétrons transferidos de um sistema redox para a solução.

1.3.2. ELETRODOS INDICADORES DE MEMBRANA

Eletrodos indicadores são eletrodos nos quais suas células dependem da atividade da espécie que será quantificada. Eles permitem a determinação rápida do analito, cátion ou ânion, por meio de medidas potenciométricas diretas. Por esta classe de eletrodos serem extremamente seletivos são chamados de eletrodos de íons seletivos. Sua principal diferença para os eletrodos indicadores metálicos é o fato de não apresentarem processo redox em seu funcionamento (SKOOG, 2002).

Nas Tabelas 1 e 2 são ilustrados alguns tipos de eletrodos de íons seletivos que foram desenvolvidos.

Tabela 1 – Eletrodos de Membrana Cristalinos

Eletrodos de Membrana Cristalinos		
Tipo de membrana	Material constituinte da membrana	Utilização
Monocristalina	LaF ₃	Determinação de Fluoreto
Policristalina ou de Cristais Mistos	Ag ₂ S	Determinação de S ²⁻ e Ag ⁺

Fonte: (SKOOG, 2002)

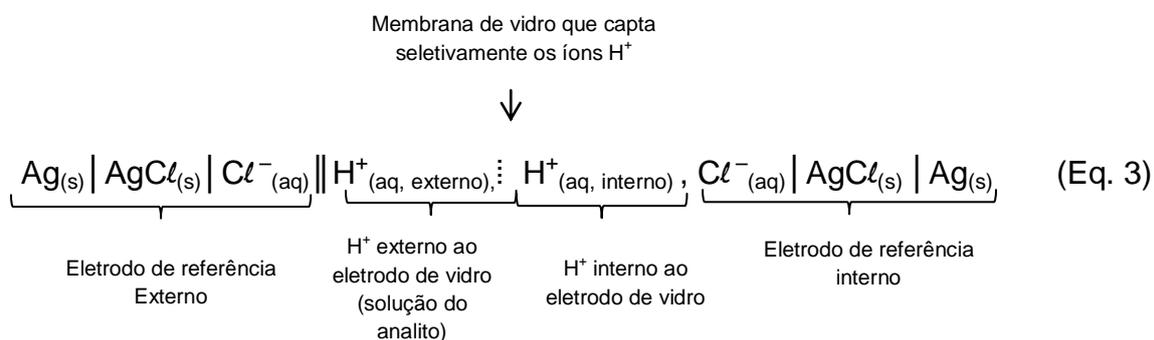
Tabela 2 – Eletrodos de Membrana Não-Cristalinos

Eletrodos de Membrana Não-Cristalinos		
Tipo de membrana	Material constituinte da membrana	Utilização
Vidro	Vidros de silicato	Determinação de Na ⁺ e H ⁺
Líquido	Trocadores líquidos de íons	Ca ²⁺ e K ⁺
Líquido imobilizado em polímero rígido	Matriz de cloreto de polivinila	Ca ²⁺ e NO ³⁻

Fonte: (SKOOG, 2002)

O potencial gerado depende estritamente da natureza da membrana. O potencial observado no eletrodo de membrana é um tipo de potencial de junção, que é a diferença de potencial promovida por duas soluções eletrolíticas diferentes que estão em contato (SKOOG, 2002).

O eletrodo de membrana de vidro é o eletrodo sensível a íons hidrogênio. Quando a membrana está imersa em uma solução, o seu potencial é função linear da concentração de íons hidrogênio na solução. Um eletrodo combinado de pH, possui em um mesmo sistema, o eletrodo indicador e de referencia. (VOGUEL, 2002). Na Equação 3 representamos o funcionamento do eletrodo combinado de pH (HARRIS, 2002).



Na Figura 4 ilustra a estrutura do eletrodo de pH combinado. Na qual a parte sensível que mede o pH encontra-se na parte inferior do eletrodo (membrana de vidro). Neste eletrodo, há dois eletrodos de referencia um do lado esquerdo e outro do lado direito. Um apresenta forma de barra e o outro em espiral, como é mostrado na figura 4. Os dois eletrodos medem a diferença de potencial gerada pela membrana de vidro (HARRIS, 2002).

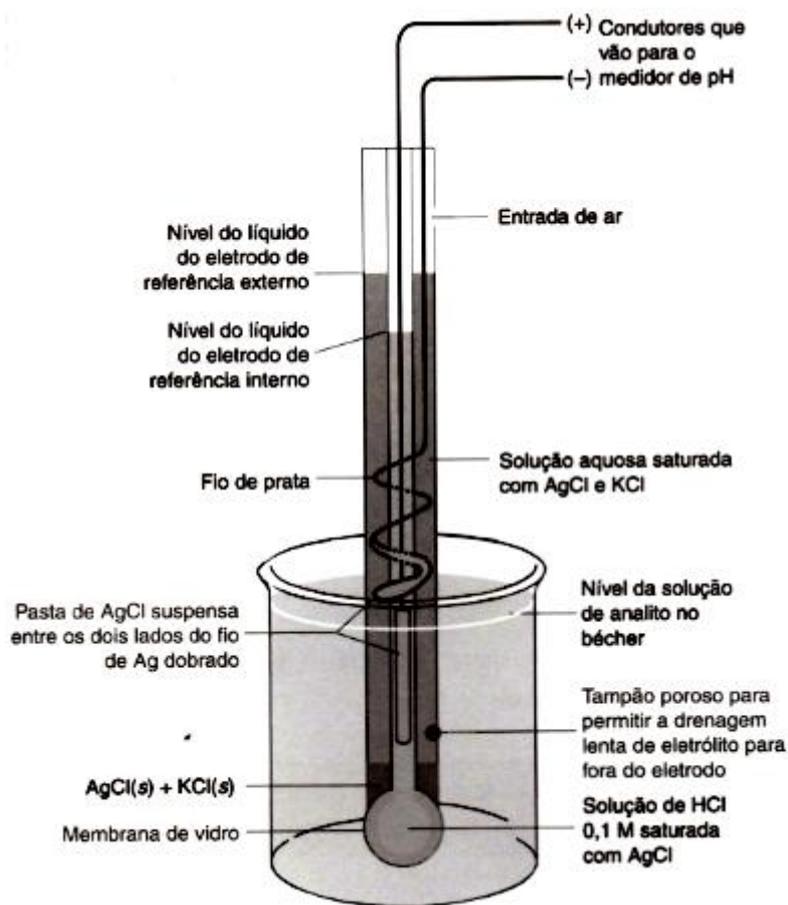


Figura 4 – Estrutura interna de um eletrodo combinado de pH (HARRIS,2011)

1.3.3. ELETRODOS DE MEMBRANA CRISTALINA

O principal tipo de membrana cristalina é constituído de um, ou mais compostos iônicos. A membrana pode ser cortada de um monocristal, em outros casos pode ser constituída de disco sólido obtido com o uso de altas pressões sob material finamente pulverizado ou ainda agregado por metal fundido (SKOOG, 2002).

O eletrodo utilizado neste trabalho para a determinação de fluoreto é um eletrodo de membrana cristalina. Seu funcionamento se deve ao cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3). Alternativamente, além do LaF_3 , a membrana do eletrodo pode ser construída a partir do monocristal de LaF_3 dopado com fluoreto de európio (SKOOG, 2002).

O mecanismo do potencial é bem similar ao do eletrodo de membrana de vidro, segundo o qual a ionização cria uma carga sobre a superfície da membrana, conforme a Equação 4, a extensão da ionização do material da membrana é função da concentração de fluoretos no meio (SKOOG, 2002).



A medida ocorre pela migração dos íons F^{-} através do cristal de LaF_3 . O procedimento rotineiro para a análise de fluoreto é a diluição da amostra desconhecido em um tampão com alta força iônica, além de ajustar o pH, o tampão deve ajudar a descomplexar o fluoreto (HARRIS, 2001).



Figura 5 – Eletrodo de íon seletivo para fluoreto
Fonte: Manual do eletrodo para íon seletivo para fluoreto
Thermo Scientific

O TISAB (tampão de ajuste de força iônica) é um tampão que aumenta a força iônica da solução. Ele mascara os interferentes na solução contendo o analito, aumentando a precisão na leitura. O pH é ajustado apenas para amostras que apresentem basicidade ou acidez elevadas. Neste trabalho,

estudamos o efeito do ajuste de pH na determinação de fluoreto para amostras com acidez elevadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se para os testes o condutivímetro e pHmetro do modelo Orion Dual Star, eletrodo de íon seletivo para fluoreto Thermo Scientific (ORION 9609BNWP), TISAB III e TISAB IV

Foi realizada curva de calibração para calibrar o eletrodo de íon seletivo para fluoreto com padrões preparados a partir de diluições seriadas como mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Informações para preparo da curva de calibração

Curva de Calibração			
Solução de Partida	Padrões	Massa aproximada utilizada do padrão	Em balão volumétrico adicionou-se:
Solução 5 mgdm ³⁻ de Fluoreto	0,05 mgdm ³⁻	1,0000 g	10 mL da solução de TISAB III; e Completou-se a massa para 100,0000 g de solução com água destilada.
	0,1 mgdm ³⁻	2,0000 g	
	0,5 mgdm ³⁻	10,0000 g	
	1,0 mgdm ³⁻	20,0000 g	
	3,0 mgdm ³⁻	60,0000 g	
Solução 100 mgdm ³⁻ de Fluoreto	5,0 mgdm ³⁻	1,0000 g	

Para certificar-se que o eletrodo está ideal para o uso, realizou-se a verificação da sensibilidade do eletrodo (Slope), que é a diferença entre o mV encontrado ao se adicionar 1mL do Padrão 100 mg.dm³⁻ de fluoreto e o mV após 10 mL deste mesmo Padrão em solução contendo 10 mL de TISAB III e 90 mL de água destilada.

$$\text{Slope} = \text{mV } 1 \text{ mL (Padrão } 100 \text{ mg. dm}^3\text{-)} - \text{mV } 10 \text{ mL (Padrão } 100 \text{ mg. dm}^3\text{-)} \quad (\text{Eq.5})$$

O slope deve estar entre 54 e 60 mV.

A amostra de hidróxido de cálcio utilizada é proveniente da calcinação do calcário (minério). Realizou-se a abertura da amostra com Ácido Clorídrico concentrado para realizar os testes. A partir da abertura da amostra preparou-se amostras para as amostras que receberão o ajuste de pH e amostras que não receberam o ajuste antes da adição do TISAB IV. Preparou-se também uma solução de hidróxido de cálcio 10% m/v para realização dos testes.

Realizaram-se dois testes um com a amostra de hidróxido de cálcio sólida e com a solução de hidróxido de cálcio 10% m/v preparada a partir da amostra de hidróxido de cálcio sólida

Para a amostra de hidróxido de cálcio sólida, após a abertura da amostra com ácido clorídrico concentrado, realizou-se os teste com ajuste e sem ajuste de pH antes da adição do TISAB IV:

- Teste sem ajuste de pH: a amostra após a abertura da amostra adicionou-se o TISAB IV, completou-se para 100,0000g de solução com água destilada e em seguida leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto;
- Teste com ajuste de pH: após a abertura da amostra ajusta-se o pH para aproximadamente 5 adicionou-se TISAB IV, completou-se para 100,0000g de solução com água destilada e em seguida leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto.

Preparou-se em seguida uma solução de hidróxido de cálcio 10% m/v. Realizou-se a abertura da amostra e prosseguiu-se com a diluição normalmente. A partir desta diluição realizaram-se os testes:

- Teste sem ajuste de pH: Pesou-se 1,0000g da amostra, adicionou-se TISAB IV, completou-se para 100,0000g de

solução com água destilada e leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto;

- Teste com ajuste de pH: Pesou-se 1,0000g da amostra adicionou-se TISAB IV, completou-se para 100,0000g de solução com água destilada e leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto.

Preparou-se padrão 10 mg.dm³ fluoreto para verificação do desvio da análise e a resposta do eletrodo com ajuste de pH antes da adição do TISAB e sem ajuste de pH antes da adição do TISAB, por se tratar de uma amostra que não apresenta interferentes. Realizou-se o teste da seguinte forma:

- Teste sem ajuste de pH: Pesou-se 1,0000g, adicionou-se 10 mL do TISAB III, completou-se para 100,0000g de solução com água destilada e leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto;
- Teste com ajuste de pH: Pesou-se 1,0000g, ajustou-se o pH para aproximadamente 5, adicionou-se 10 mL do TISAB III, completou-se para 100,0000g de solução com água destilada e leu-se no condutivímetro com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto;

Escolheu-se o TISAB de acordo com a quantidade de interferentes presentes na amostra. Utilizou-se o TISAB III para amostras que apresentem concentração de Ferro e Alumínio menores que 200 mg.dm³, e o TISAB IV para concentrações maiores que 200mg.dm³.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Iniciou-se os testes realizando calculo do Slope do eletrodo de íon seletivo para fluoreto, no qual foi encontrado o valor 59,1 mV. Desta forma o eletrodo esta em condições de ser utilizado.

Realizaram-se os testes com amostras de caráter levemente ácidas à altamente ácida.

A amostra de Hidróxido de Cálcio após a abertura com Ácido Clorídrico concentrado apresenta pH 0,8 caracterizando uma amostra altamente ácida, e a amostra do padrão de 10 mg.dm^{-3} que apresenta pH 6,0

A figura a baixo mostra o equipamento onde foram realizados os experimentos e os eletrodos de membrana que foram utilizados.

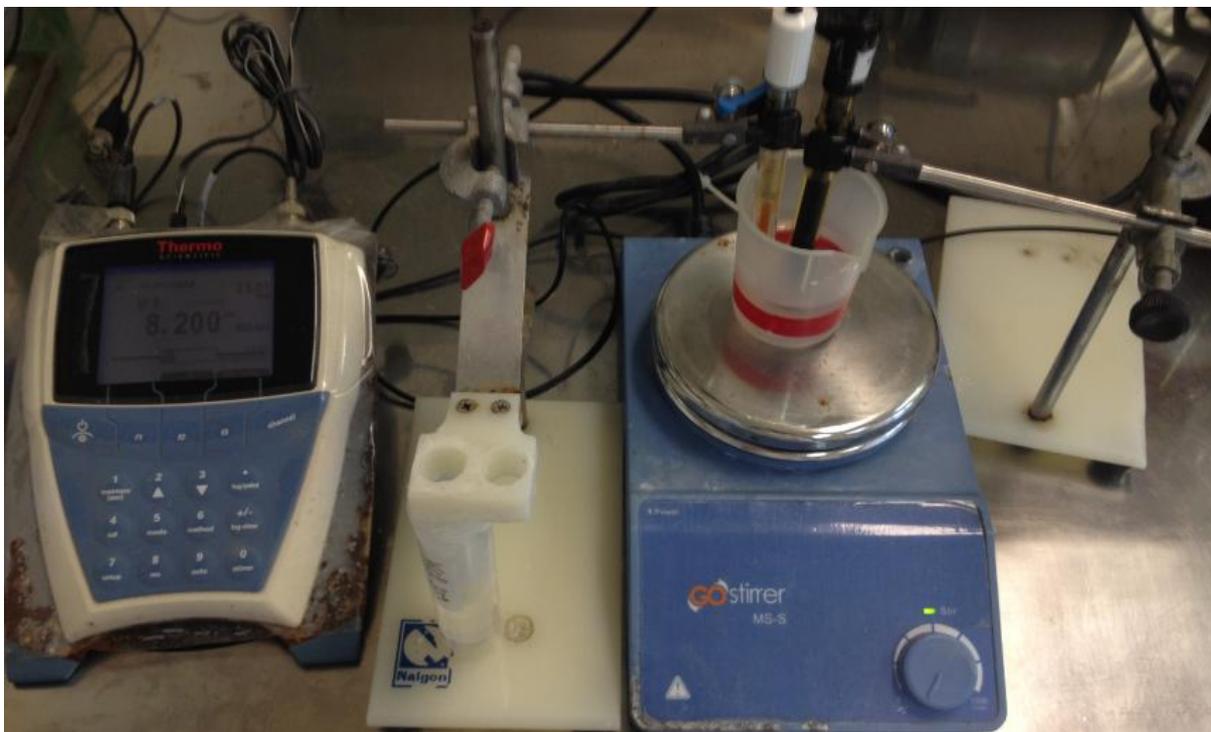


Figura 7 – Equipamento utilizado no experimento, condutivímetro e pHmetro modelo Dual Star fabricado pela Thermo Scientific

Na Figura 8, apresenta a curva de calibração, com seus coeficientes linear e angular, além do coeficiente de correlação utilizado para a realização dos testes.

A curva de calibração é de extrema importância, pois é a partir desta que é realizada a calibração do eletrodo de íon seletivo para fluoreto, quanto melhor a curva melhor a resposta do eletrodo.

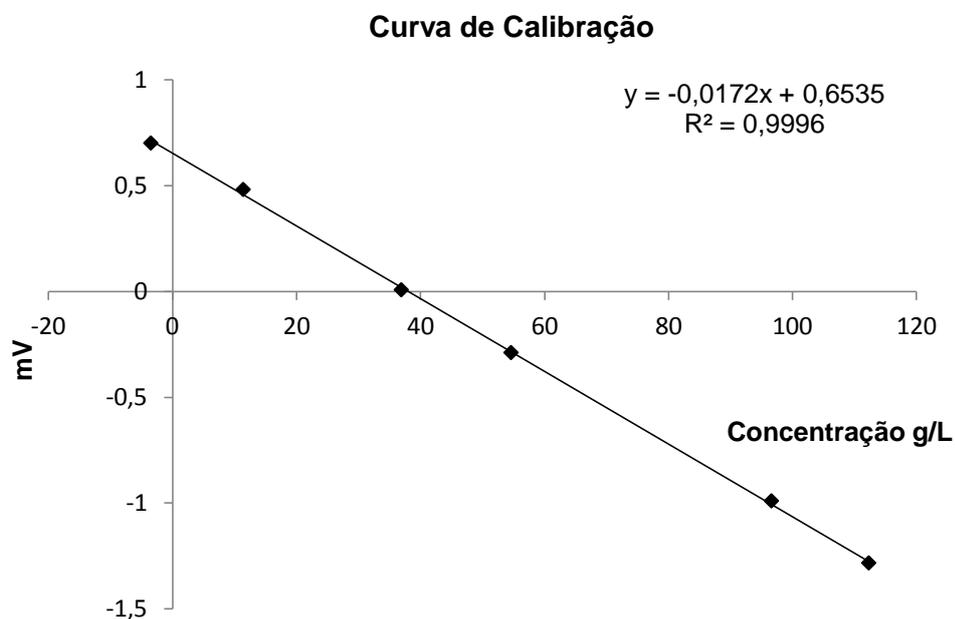
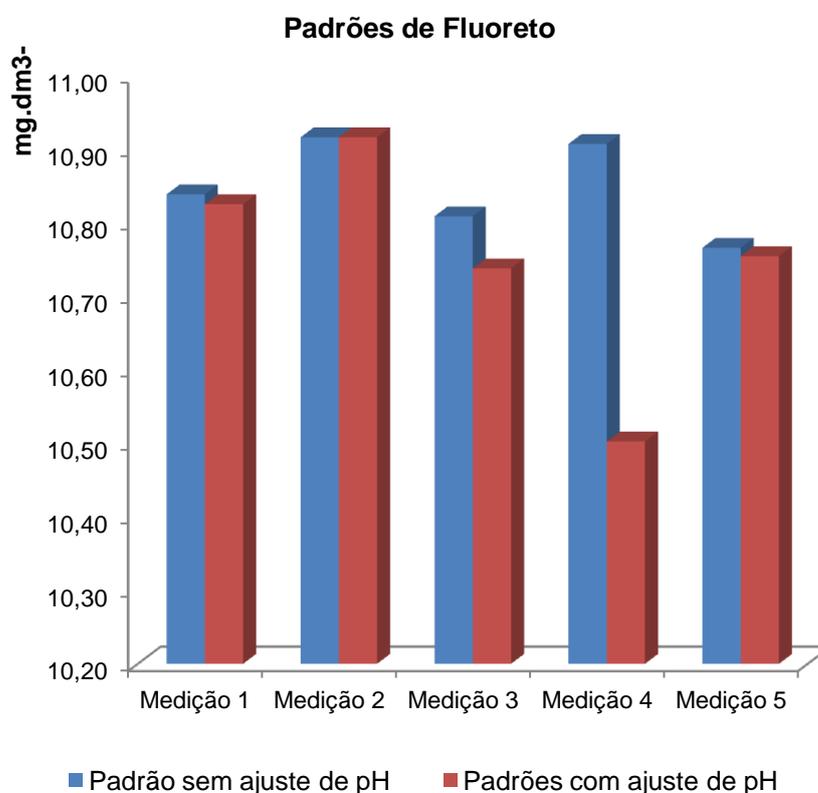


Figura 8 – Curva de calibração - Fluoreto

A Tabela 5 mostra os resultados no teste da verificação do desvio da análise com um padrão de fluoreto de 10 mgdm^{-3} .

Tabela 5 – Resultados obtidos do teste com e sem ajuste de pH utilizando o padrão de 10 mg.dm⁻³

Medições	Padrão			
	Sem ajuste de pH		Com ajuste de pH	
	pH final da solução	Fluoreto (mgdm ⁻³)	pH final da solução	Fluoreto (mgdm ⁻³)
Medição 1	6,0	10,84	6,1	10,75
Medição 2	6,0	10,92	6,1	10,92
Medição 3	6,0	10,81	6,1	10,74
Medição 4	6,0	10,91	6,1	10,50
Medição 5	6,0	10,77	6,1	10,83
Média		10,85		10,75
Desvio Padrão Médio		0,06		0,16

**Figura 9** – Resultados obtidos com seus respectivos desvio padrão

Observando os resultados apresentados na Tabela 5 e na Figura 9, pode-se notar que os resultados encontrados encontram-se próximos em

ambos os testes realizados (com ajuste de pH e sem ajuste de pH). Além de o desvio padrão encontrado ser pequeno para ambos os casos.

Pode observar o pH final que se encontra bem próximo do valor do pH do TISAB III, este último apresenta pH 6,9 e os teste apresentaram pH 6,0 e 6,1 padrão sem ajuste de pH e com ajuste de pH antes da adição do TISAB III, respectivamente.

Utilizou-se para o Teste Q a seguinte equação:

$$Q_{\text{Calculado}} = \frac{\text{Valor questionado} - \text{Valor próximo}}{\text{Maior Valor} - \text{Menor Valor}} \quad (\text{Eq.6})$$

Sabendo-se que: se o $Q_{\text{Calculado}}$ foi maior que o Q_{Tabelado} haverá a necessidade de se excluir o resultado e, se ocorrer o oposto não há necessidade de exclusão.

Para a determinação do desvio padrão médio utilizou-se a equação abaixo:

$$S = \sqrt{\sum \frac{|x_i - \bar{x}|^2}{N - 1}} \quad (\text{Eq.7})$$

na qual “N” corresponde ao número de medições e “S” ao desvio padrão médio.

E para o Teste F utilizou-se a seguinte equação:

$$F_{\text{Calculado}} = \frac{S_x^2}{S_y^2} \quad (\text{Eq.8})$$

O parâmetro utilizado para este teste é similar ao aplicado para o Teste de Rejeição Q de resultados. Se o $F_{\text{Calculado}}$ for maior que o F_{Tabelado} haverá diferença significativa entre os dados, se $F_{\text{Calculado}}$ for menor que o F_{Tabelado} não haverá diferença significativa para os conjuntos de dados analisados. É colocado no numerador (por conversão) o maior valor de desvio.

A Tabela 6 apresenta dos resultados dos cálculos realizados com os dados experimentais

Tabela 6 – Resultados dos cálculos

	Desvio Padrão Médio (S)	Q Calc menor valor	Q Calc Maior valor	F Calculado	Q _{95%} Tabelado	F _{5%} Tabelado
Sem Ajuste	0,06 mgdm ³⁻	0,27	0,07			
Com Ajuste	0,15 mgdm ³⁻	0,57	0,214	6,25	0,829	6,39

A partir dos resultados obtidos do Teste de rejeição Q de resultados, pode-se dizer que não há necessidade de excluir nenhum resultado experimental encontrado, observa-se com os resultados expressos na tabela acima onde o $Q_{\text{calculado}}$ é menor que o Q_{Tabelado} .

Realizando o Teste F ao nível de 0,5% podemos dizer que não há diferença entre o conjunto de dados, comprova-se com os resultados expressos na Tabela 6, onde o $F_{\text{calculado}}$ é menor que o F_{Tabelado} .

A próxima série de experimentos realizada foi com a amostra de hidróxido de cálcio sólido. Realizaram-se várias repetições e obteve os resultados da Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados com Ca(OH)₂ sólido

Hidróxido de Cálcio Sólido				
Medições	Sem ajuste		Com ajuste	
	pH final da solução	Fluoreto (mgdm ³⁻)	pH final da solução	Fluoreto (mgdm ³⁻)
Medição 1	8,3	1215	8,3	771
Medição 2	8,3	1177	8,3	1151
Medição 3	8,4	987	8,4	1247
Medição 4	8,3	1094	8,3	733
Medição 5	8,3	1112	8,5	1232
Medição 6	8,4	990	8,5	861
Medição 7	8,3	1078	8,4	1126
Medição 8	8,2	1013	8,5	887
Medição 9	8,2	1115	8,4	1281
Medição 10	8,2	1173	8,5	1049
Média		1096		1034
Desvio Padrão Médio		67,22		204,84

Os resultados obtidos nesta série não foram satisfatórios, apresentando resultados muito dispersos entre si, como pode ser observado na Tabela 7. Podem-se relacionar estes resultados com a característica da amostra. A amostra analisada trata-se de uma amostra sólida e heterogênea o que dificulta a análise, já que foi retirado pequenas porções da amostra para cada repetição.

A tabela 8 mostra os resultados dos cálculos dos dados experimentais.

Tabela 8 – Resultados dos cálculos Ca(OH)₂ sólido

	Desvio Padrão Médio (S)	Q Calc menor valor	Q Calc Maior valor	F Calculado	Q 95% tabelado	F 5% Tabelado
Sem Ajuste	67,22 mgdm ³⁻	0,013	0,175			
Com Ajuste	204,84 mgdm ³⁻	0,069	0,062	9,29	0,466	3,179

Ao realizar o Teste Q, nenhum dos resultados foi rejeitado, mas obtivemos um desvio padrão médio alto e ao realizar o Teste F, que compara o conjunto de dados observa-se que há diferença significativa entre o conjunto de dados, já que o $F_{\text{calculado}}$ é maior que o F_{tabelado} .

Para obter melhores resultados e um desvio padrão médio menor preparou-se uma solução da amostra, dessa forma obtém-se uma amostra mais homogênea, diferentemente do teste realizado com a amostra sólida. Os resultados são mostrados na Tabela 9 e na Figura 10.

Tabela 9 – Resultados obtidos com e sem ajuste de pH na solução de Ca(OH)_2 10% m/v

Hidróxido de Cálcio solução 10% m/v				
Medições	Sem ajuste de pH		Com ajuste	
	pH final da solução	Fluoreto (mgdm^{-3})	pH final da solução	Fluoreto (mgdm^{-3})
Medição 1	8,5	1027	8,4	1034
Medição 2	8,4	1022	8,4	1034
Medição 3	8,3	1032	8,4	1031
Medição 4	8,1	1042	8,5	1038
Medição 5	8,3	1025	8,5	1032
Medição 6	8,3	1019	8,4	1024
Medição 7	8,2	1021	8,3	1062
Medição 8	8,3	1034	8,5	1051
Média		1028		1038
Desvio Padrão Médio		7,8		12,3

Solução Ca(OH)₂ 10% m/v

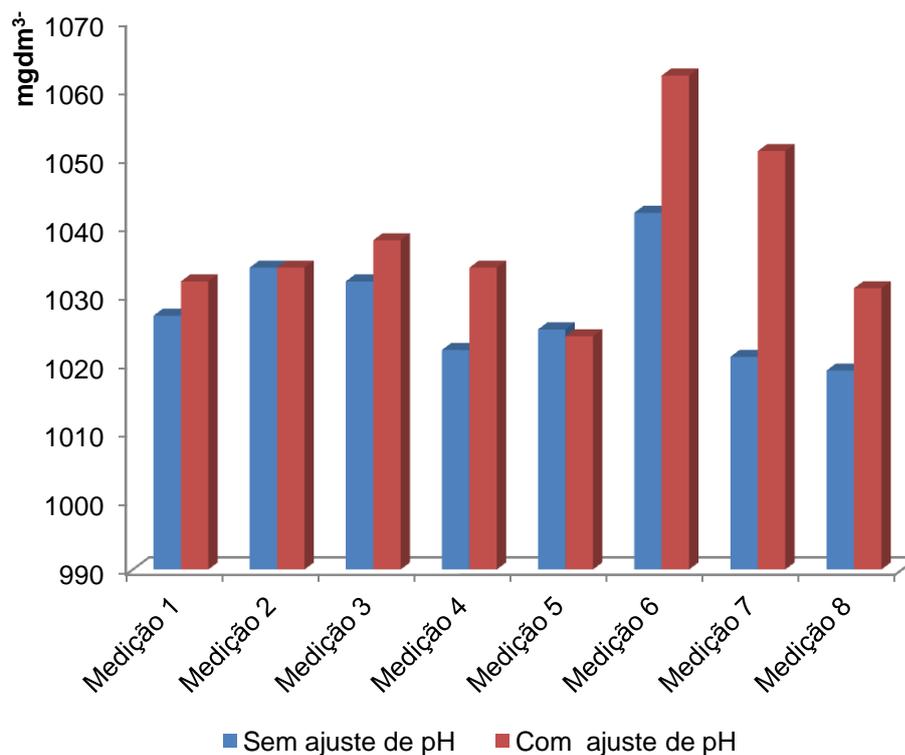


Figura 10 – Resultados obtidos com a solução de Ca(OH)₂ 10% m/v

Observa-se com a figura 10 e a tabela 10 que os resultados obtidos com a solução de hidróxido de cálcio 10% m/v foram mais satisfatórios que com a amostra em pó, confirmando a heterogeneidade da amostra sólida.

A tabela 10 mostra os resultados dos cálculos realizados com os dados obtidos.

Tabela 10 – Resultados dos cálculos realizados dos testes com a solução de Ca(OH)₂ 10% m/v

	Desvio Padrão Médio (S)	Q _{Calc} menor valor	Q _{Calc} maior valor	F Calculado	Q 95% tabelado	F 5% Tabelado
Sem Ajuste	7,8 mgdm ³	0,087	0,348	2,48	0,526	3,787
Com Ajuste	12,3 mgdm ³	0,184	0,289			

Nesta série de dados também foi realizado o Teste Q e o teste F. Ao realizar o Teste Q, não houve a necessidade de rejeitar um dos resultados. Ao comparar os resultados obtidos com ajuste de pH e sem ajuste de pH, não houve diferença entre os dados analisados, segundo o Teste F ao nível de 5%.

Utilizaram-se as Equações 5, 6 e 7 para os cálculos dos resultados que foram apresentados.

4. CONCLUSÃO

De acordo com o manual do fabricante, se faz necessário o ajuste de pH de amostras com alcalinidade e acidez elevadas.

Com base nos resultados encontrados para amostras de acidez elevada (solução preparada e amostra após abertura) e amostras de acidez moderada e com os testes estatísticos de rejeição Q de resultados e F de comparação de conjunto de dados, realizados em cada série, podemos concluir que não há diferença significativa entre os métodos com ou sem ajuste de pH antes da adição do TISAB. Pode-se dizer ainda ao analisar o desvio padrão médio de todos os testes realizados que sem ajuste de pH o desvio padrão médio é menor, portanto, melhor meus resultados. Sem ajustar pH, o analista realiza a análise em um tempo menor e diminui o desvio padrão médio da análise.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C; BARNES, J.D.; THOMAS, M. **Vogel**: Análise Química Quantitativa. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SKOOG, Douglas; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.; **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. São Paulo: Bookman, 2002.

HARRIS, Daniel. **Análise Química Quantitativa**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BACCAN, Nivaldo et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

Potenciômetro – Metrohm: Disponível em <<http://www.metrohmusa.com/Products/Measurement/Conductivity/827-pH-Lab-Meter/>> Acesso em: 02 mar 2015.

Manual do eletrodo de fluoreto: Disponível em:< http://www.fondriest.com/pdf/thermo_fluoride_ise_manual.pdf> acesso em: 07 jan 2015.

Manual do eletrodo de fluoreto. Disponível em <[http://geide.servilab.fr/orion%C2%AE/ged/fiches+techniques/9609bnwp-or/electrode+specifique+combinee+fluorure+\(f\)+orion,+etanche,+prise+bnc,+cable+1+metre.pdf](http://geide.servilab.fr/orion%C2%AE/ged/fiches+techniques/9609bnwp-or/electrode+specifique+combinee+fluorure+(f)+orion,+etanche,+prise+bnc,+cable+1+metre.pdf)> Acesso em: 07 jan 2015.