 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 1 de 6

SUMÁRIO

- 1_ Objetivo
- 2_ Princípio do método
- 3_ Aparelhagem
- 4_ Procedimento

1_ OBJETIVO


- 1.1_ Esta recomendação prescreve o método de fatoração da solução de azul de metileno utilizada para a determinação da adsorção de azul de metileno e do índice de estabilidade térmica de bentonitas, bem como do teor de argila ativa em areias de moldagem.

2_ PRINCÍPIO DO MÉTODO

- 2.1_ Reação do azul de metileno com Cloreto Titanoso (TiCl₃) em atmosfera controlada de Nitrogênio (N₂) ou Gás carbônico (CO₂). O final da titulação é indicado pelo desaparecimento da coloração azul do Azul de Metileno.

3_ APARELHAGEM


- 3.1_ Estufa de laboratório;
- 3.2_ Dessecador;
- 3.3_ Balança analítica, com uma resolução mínima de 0,0001 g.;
- 3.4_ Balão volumétrico de 100 ml;
- 3.5_ Balão volumétrico de 200 ml;
- 3.6_ Balão volumétrico de 250 ml
- 3.7_ Balão volumétrico de 1000 ml;
- 3.8_ Pipeta volumétrica de 50 ml;
- 3.9_ Erlenmeyer de 500 ml;
- 3.10_ Bureta de 50 ml;
- 3.11_ Chapa de aquecimento;
- 3.12_ Micro bureta com divisão de 0,01 ml;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 2 de 6


- 3.13_ Pipeta volumétrica de 25 ml;
- 3.14_ Agitador magnético, se possível provido de aquecimento;
- 3.15_ Nitrogênio (N₂) ou gás carbônico (CO₂);
- 3.16_ Solução de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1 N;
- 3.17_ Solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N;
- 3.18_ Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) concentrado;
- 3.19_ Ácido Clorídrico (HCl) concentrado;
- 3.20_ Solução aquosa de Cloreto de Estanho (SnCl₂) a 5 % (se não houver uma dissolução perfeita do Cloreto de Estanho (SnCl₂), pode-se adicionar uma quantidade de Ácido clorídrico (HCl) suficiente para a dissolução total;
- 3.21_ Solução de Cloreto de Mercúrio (HgCl₂) a 5 %;
- 3.22_ Solução SulfoFosfórica ((H₂SO₄) + (H₃PO₄) + H₂O); Preparada na seguinte proporção volumétrica: 40 % H₂O + 30 % de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) + 30 % de H₃PO₄);
- 3.23_ Solução indicadora de difenilamina sulfonato de sódio a 0,25 %;
- 3.24_ Solução de Tiocianato de Amônio (NH₄SCN) a 10 %;
- 3.25_ Solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

4_ PROCEDIMENTO


- 4.1_ Preparo das soluções
- 4.1.1_ Solução de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1 N
- 4.1.1.1_ Secar uma porção de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) em estufa durante 1 hora a 150 ± 5 °C, de preferência em pesa filtro.
- 4.1.1.2_ Esfriar em dessecador até a temperatura ambiente.
- 4.1.1.3_ Pesar exatamente 1,226 g do Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) seco e dissolver em água destilada/deionizada.
- 4.1.1.4_ Transferir para um balão volumétrico de 250 ml e completar com água destilada/deionizada até a marca de aferição.
- 4.1.2_ Solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O)0,2 N.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 3 de 6

- 4.1.2.1_ Pesar 12,0547 g de Sulfato de Ferro e Amônio ($\text{Fe}(\text{NH}_4) + (\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$) e dissolver com água destilada/deionizada, contendo 2 ml de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado; Para facilitar a dissolução do sal pode-se utilizar aquecimento.
- 4.1.2.2_ Transferir para um balão volumétrico de 250 ml e completar com água destilada/deionizada até a marca de aferição.
- 4.1.3_ Solução de Cloreto Titanoso (TiCl_3) 0,1 N; Manter a solução de Cloreto Titanoso (TiCl_3) em local escuro e se possível insuflar pequena quantidade de gás carbônico (CO_2) para manter a vida útil da solução.
- 4.1.3.1_ Pipetar (com auxílio de pêra de borracha de 3 vias, pois o mesmo é altamente tóxico) 20 ml da solução de Cloreto Titanoso (TiCl_3) a aproximadamente 15% e transferir para um balão volumétrico de 200 ml.
- 4.1.3.2_ Adicionar cerca de 20 ml de Ácido Clorídrico (HCl) concentrado e diluir para 200 ml com água recentemente fervida e esfriada.
- 4.1.4_ Solução de azul de metileno 0,01 M (preparar 7 dias antes de usar).
- 4.1.4.1_ Secar cerca de 5 g de azul de metileno durante 15 horas entre 100 a 150 °C (para ganhar tempo, pode-se efetuar a secagem durante 4 horas entre 100 a 150° C e acrescentar 1% de umidade ao valor encontrado).
- 4.1.4.2_ Esfriar a amostra, e por diferença de massas determinar seu teor de umidade.
- 4.1.4.3_ Pesar uma quantidade de azul de metileno em estado de recebimento equivalente a 3,7390 g/l (trihidratado) em base seca.
- 4.1.4.4_ Transferir a amostra para o balão volumétrico de 1000 ml e adicionar água destilada/deionizada até cerca de metade da capacidade do balão.
- 4.1.4.5_ Agitar vigorosamente até dissolução total do azul de metileno (para facilitar a dissolução pode-se utilizar agitação magnética, mas nunca aquecimento, pois este poderá ocasionar grande formação de bolhas, difíceis de serem eliminadas) e completar com água destilada/deionizada até a marca de aferição.
- 4.2_ Padronização das soluções.
- 4.2.1_ Solução de Sulfato de Ferro e Amônio ($\text{Fe}(\text{NH}_4) + (\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$) 0,2 N.
- 4.2.1.1_ Pipetar 50 ml da solução de Sulfato de Ferro e Amônio ($\text{Fe}(\text{NH}_4) + (\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$) e transferir para um erlenmeyer de 500 ml.
- 4.2.1.2_ Diluir com aproximadamente 150 ml de água destilada/deionizada quente e adicionar cerca de 15 ml de Ácido Clorídrico (HCl) concentrado.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 4 de 6

- 4.2.1.3_ Levar a aquecimento e deixar ferver durante cerca de 5 minutos.
- 4.2.1.4_ Imediatamente após e ainda quente, adicionar solução de cloreto de estanho a 5% (adiciona-se a solução de Cloreto de Estanho (SnCl₂) até passar de amarelo para incolor tomando cuidado para não adicionar um volume excessivo, pois isto poderá provocar o turvamento da solução e inclusive dificultar a viragem durante a titulação com o Dicromato de Potássio- K₂Cr₂O₇), de modo a reduzir Fe³⁺ a Fe²⁺.
- 4.2.1.5_ Esfriar a solução em água corrente até temperatura ambiente.
- 4.2.1.6_ Adicionar 10 ml da solução de Cloreto de Mercúrio (HgCl₂) a 5 % e aguardar 5 minutos.
- 4.2.1.7_ Adicionar 20 ml da solução SulfoFosfórica ((H₂SO₄) + (H₃PO₄) + H₂O) e 5 a 10 gotas de difenilamina sulfonato de sódio a 0,25%.
- 4.2.1.8_ Titular com a solução de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) até o aparecimento de uma coloração lilás escuro, anotando os mililitros gastos.
- 4.2.2_ Solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N.
- 4.2.2.1_ Pipetar (com auxílio de pêra de borracha de 3 vias , pois o mesmo é altamente tóxico) 50 ml da solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) e transferir para um erlenmeyer de 250 ml.
- 4.2.2.2_ Acrescentar 5 a 10 gotas da solução de Tiocianato de Amônio (NH₄SCN) a 10 %.
- 4.2.2.3_ Titular com a solução padronizada de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O), até viragem de incolor para cor laranja (com micro bureta de 0,01 ml), anotando os mililitros gastos.
- 4.2.3_ Solução de azul de metileno 0,01 M.
- 4.2.3.1_ Pipetar 50 ml da solução de azul de metileno e transferir para um erlenmeyer de 500 ml.
- 4.2.3.2_ Diluir com aproximadamente 150 ml de água destilada/deionizada e adicionar 10 ml de Ácido Clorídrico (HCl) concentrado.
- 4.2.3.3_ Aquecer até início de fervura.
- 4.2.3.4_ Titular (com micro bureta de 0,01 ml para melhor precisão dos resultados) imediatamente com a solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N, sob agitação magnética e, se possível, com aquecimento contínuo retirando-se o ar do frasco por meio de injeção de Gás Carbônico (CO₂) ou Nitrogênio (N₂).

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 5 de 6

4.2.3.5_ Encerrar o ensaio quando a solução de azul de metileno passar de uma coloração azul escuro para levemente esverdeado, anotando os mililitros gastos.

4.3_ Cálculo dos fatores das soluções.

4.3.1_ Solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N.

4.3.1.1_ O fator da solução é calculado através da seguinte fórmula:

$$F_1 = \frac{V \cdot K_2Cr_2O_7}{50}$$

Onde:

F₁ = fator da solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄)+(SO₄)₂ +12H₂O),2 N;

V_{K₂Cr₂O₇} = volume em ml gasto da solução de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1 N.

4.3.2_ Solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

4.3.2.1_ O fator é calculado através da seguinte fórmula:

$$F_2 = \frac{V_{sfa} \cdot F_1}{50}$$

Onde:

F₂ = fator da solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N;

V_{sfa} = volume gasto da solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄)+(SO₄)₂+12H₂O) 0,2 N, em ml;


F₁ = fator da solução de Sulfato de Ferro e Amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N.

4.3.3_ Solução de azul de metileno 0,01 M.

4.3.3.1_ Cálculo da concentração da solução.

A concentração é calculada através da seguinte fórmula:

$$C = \frac{0,01599 \cdot V_{TiCl_2} \cdot F_2}{50} \times 100$$

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	MATERIAIS PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO POR TITULAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO TITANOSO (TiCl₃)	Recomendação CEMP 116 Aprovada em: Ago/1984 Revisada em: Nov/2015
	Padronização	Folha : 6 de 6

Onde:

C = concentração da solução de azul de metileno em análise, em %;

0,01599 = massa de azul de metileno anidro que reage com 1 ml de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N, em g;

V = volume gasto da solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N, em ml; (TiCl₂)

F₂ = fator da solução de Cloreto Titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

4.3.3.2_ Cálculo do fator da solução.

O fator é calculado através da seguinte fórmula:

$$F = \frac{C}{0,320}$$

Onde:

F = fator de solução de azul de metileno 0,01 M em análise;

C = concentração da solução de azul de metileno 0,01 M em análise, em %;

0,320 = concentração de uma solução de azul de metileno exatamente 0,01 M, em %.