

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 1 de 7

SUMÁRIO

- 1_ Objetivo
- 2_ Documentos a consultar
- 3_ Princípio do método
- 4_ Definição
- 5_ Aparelhagem e reagentes
- 6_ Procedimento
- 7_ Cálculo do fator da solução de azul de metileno

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_ DOCUMENTOS A CONSULTAR

- 2.1_ CEMP E-04 – Bentonita para fundição – Especificação.

3_ PRINCÍPIO DO MÉTODO

- 3.1_ 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.

4_ DEFINIÇÃO

- 4.1_ Fator da solução de azul de metileno: definição de um fator numérico do quanto se afasta a solução de uma solução centimolar.

5_ APARELHAGEM E REAGENTES

- 5.1_ Estufa de laboratório;
- 5.2_ Dessecador;
- 5.3_ Balança analítica;
- 5.4_ Balão volumétrico de 100 ml;
- 5.5_ Balão volumétrico de 200 ml;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 2 de 7

- 5.6_ Balão volumétrico de 250 ml
- 5.7_ Balão volumétrico de 1000 ml;
- 5.8_ Pipeta volumétrica de 50 ml;
- 5.9_ Erlenmeyer de 500 ml;
- 5.10_ Bureta de 50 ml;
- 5.11_ Chapa de aquecimento;
- 5.12_ Micro bureta com divisão de 0,01 ml;
- 5.13_ Pipeta volumétrica de 25 ml;
- 5.14_ Agitador eletromagnético, se possível provido de aquecimento;
- 5.15_ Azul de metileno (C.I. 52015), Reag. Ph Eur, com massa molar de 319,86 g/mol (Anidra);
- 5.16_ Nitrogênio (N₂) ou gás carbônico (CO₂);
- 5.17_ Solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1 N;
- 5.18_ Solução de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N;
- 5.19_ Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado;
- 5.20_ Ácido clorídrico (HCl) concentrado;
- 5.21_ 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;
- 5.22_ Solução de cloreto de mercúrio (HgCl₂) a 5 %;
- 5.23_ Solução sulfofosfórica ((H₂SO₄) + (H₃PO₄) + H₂O); preparada na seguinte proporção volumétrica: 40 % H₂O + 30 % de ácido sulfúrico (H₂SO₄) + 30 % de H₃PO₄);
- 5.24_ Solução indicadora de difenilamina sulfonato de sódio a 0,25 %;
- 5.25_ Solução de tiocianato de amônio (NH₄SCN) a 10 %;
- 5.26_ Solução de cloreto titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 3 de 7

6_ MÉTODO DE ENSAIO

6.1_ Preparo das soluções.

6.1.1_ Solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,1 N.

6.1.1.1_ Secar uma porção de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em estufa durante 1 hora a uma temperatura entre 105 a 130 °C, de preferência em pesa filtro;

6.1.1.2_ Esfriar em dessecador até a temperatura ambiente;

Nota: Observar a coloração da sílica gel utilizada no dessecador, caso ela esteja na coloração rosa, isto indica que a sílica gel está saturada e necessita ser desidratada ou substituída.

6.1.1.3_ Pesar exatamente 1,226 g do dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) seco e dissolver em água destilada / deionizada;

6.1.1.4_ Transferir para um balão volumétrico de 250 ml e completar com água destilada / deionizada até a marca de aferição.

6.1.2_ Solução de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N.

6.1.2.1_ Pesar 12,0547 g de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) e dissolver com água destilada/deionizada, contendo 2 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado; para facilitar a dissolução do sal pode-se utilizar aquecimento;

6.1.2.2_ Transferir para um balão volumétrico de 250 ml e completar com água destilada/deionizada até a marca de aferição.

6.1.3_ Solução de cloreto titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

6.1.3.1_ Manter a solução de cloreto titanoso (TiCl₃) em local escuro e se possível insuflar pequena quantidade de gás carbônico (CO₂) para manter a vida útil da solução,

6.1.3.2_ Pipetar (com auxílio de pêra de borracha de 3 vias, pois o mesmo é altamente tóxico) 20 ml da solução de cloreto titanoso (TiCl₃) a aproximadamente 15% e transferir para um balão volumétrico de 200 ml.

6.1.3.3_ Adicionar cerca de 20 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado e diluir para 200 ml com água recentemente fervida e esfriada.

6.1.4_ Solução de azul de metileno 0,01 M.

Nota: Recomenda-se que a solução preparada seja utilizada somente após 7 dias.

6.1.4.1_ Secar cerca de 5 g de azul de metileno durante 15 horas entre 105 a 130 °C;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 4 de 7

Nota: Pode-se efetuar a secagem durante 4 horas entre 105 a 130° C e acrescentar 1% de umidade ao valor encontrado.

6.1.4.2_ Esfriar a amostra, e por diferença de massas e determinar seu teor de umidade;

6.1.4.3_ Pesar uma quantidade de azul de metileno em estado de recebimento equivalente a 3,1986 g/l (anidro) em base seca;

Nota: Se a amostra de azul de metileno foi secada por somente 4 horas, deve-se utilizar a seguinte fórmula:

$$AM = \frac{3,1986}{100 - (U+1)} \times 100$$

Onde:

AM = massa de azul de metileno com umidade de recebimento, em g;

U = teor de umidade de recebimento, em %.

6.1.4.4_ Transferir a amostra para o balão volumétrico de 1000 ml e adicionar água destilada/deionizada até cerca de metade da capacidade do balão;

6.1.4.5_ Agitar vigorosamente até dissolução total do azul de metileno.

Nota: 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.

6.2_ Padronização das soluções.

6.2.1_ Solução de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N.

6.2.1.1_ Pipetar 50 ml da solução de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) e transferir para um erlenmeyer de 500 ml;

6.2.1.2_ Diluir com aproximadamente 150 ml de água destilada/deionizada quente e adicionar cerca de 15 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado;

6.2.1.3_ Levantar a aquecimento e deixar ferver durante cerca de 5 minutos;

6.2.1.4_ 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⁺;

6.2.1.5_ Esfriar a solução em água corrente até temperatura ambiente;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 5 de 7

6.2.1.6_ Adicionar 10 ml da solução de cloreto de mercúrio (HgCl₂) a 5 % e aguardar 5 minutos;

6.2.1.7_ Adicionar 20 ml da solução sulfofosfórica ((H₂SO₄) + (H₃PO₄) + H₂O) e 5 a 10 gotas de difenilamina sulfonato de sódio a 0,25%;

6.2.1.8_ Titular com a solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) até o aparecimento de uma coloração lilás escuro, anotando os mililitros gastos.

6.2.2_ Solução de cloreto titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

6.2.2.1_ 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;

6.2.2.2_ Acrescentar 5 a 10 gotas da solução de tiocianato de amônio (NH₄SCN) a 10 %;

6.2.2.3_ 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.

6.2.3_ Solução de azul de metileno 0,01 M.

6.2.3.1_ Pipetar 50 ml da solução de azul de metileno e transferir para um erlenmeyer de 500 ml;

6.2.3.2_ Diluir com aproximadamente 150 ml de água destilada/deionizada e adicionar 10 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado;

6.2.3.3_ Aquecer até início de fervura;

6.2.3.4_ 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);

6.2.3.5_ Encerrar o ensaio quando a solução de azul de metileno passar de uma coloração azul escuro para levemente esverdeado, anotando os mililitros gastos.

6.3_ Cálculo dos fatores das soluções.

6.3.1_ Solução de sulfato de ferro e amônio (Fe(NH₄) + (SO₄)₂ + 12H₂O) 0,2 N.

6.3.1.1_ O fator da solução é calculado através da seguinte fórmula:

$$F1 = \frac{V \cdot K2Cr2O7}{50}$$

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 6 de 7

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.

6.3.2_ Solução de cloreto titanoso (TiCl₃) 0,1 N.

6.3.2.1_O fator é calculado através da seguinte fórmula:

$$F2 = \frac{Vsfa \cdot F1}{50}$$

Onde:

F2 = fator da solução de cloreto titanoso (TiCl₃) 0,1 N;
 Vsfa = 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.

6.3.3_ Solução de azul de metileno 0,01 M.

6.3.3.1_O cálculo da concentração da solução é realizado através da seguinte fórmula:

$$C = \frac{0,01599 \cdot V \text{ TiCl}_2 \cdot F2}{50} \times 100$$

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.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	BENTONITA 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: Ago/2022
	Método de ensaio	Folha : 7 de 7

7_ CÁLCULO DO FATOR DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO

7.1_ O cálculo do fator da solução é realizado 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 %.

HISTÓRICO DAS REVISÕES		
REVISÃO	ITENS REVISADOS	JUSTIFICATIVA
Ago/2022	Todos	Inclusão dos documentos a consultar e mudança de toda a numeração do método.
	TÍTULO	Substituição de Materiais para fundição por bentonita para fundição
	3	Inclusão da definição de fator de azul de metileno.
	4	Revisão de materiais utilizados.
	5.1.1.1	Alterada a faixa de temperatura.
	5.1.4	Alterada a faixa de temperatura e acrescentadas notas.
	5.1.4.3	Corrigida a fórmula para azul anidro.
	5.3.3.1	Otimização com a diminuição do descritivo.
	5.3.3.2	Otimização com a diminuição do descritivo.
	6	Separação do cálculo do fator do procedimento.
	6.1.1.2	Inclusão de observação para o uso da sílica gel no dessecador.