

Análise química de carbonatos de cálcio fabricados entre 1902 e 2002

Márcia Alves Barreto de Moraes, Júlio Carlos Afonso* e Lôla Maria Braga Gomes

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
* julio@iq.ufrj.br

Submetido em 10/10/2014; Versão revisada em 19/12/2014; Aceito em 27/01/2015

Resumo

Amostras de carbonato de cálcio que cobrem todo o século XX e início do XXI foram submetidos à análise quantitativa clássica e instrumental. Métodos gravimétricos e volumétricos clássicos foram adequados para a determinação de cálcio, embora análises instrumentais também tenham dado resultados bons ou razoáveis. No entanto, para contaminantes metálicos, a espectrometria de absorção atômica foi a melhor escolha devido aos seus limites de detecção mais baixos, sendo capaz de determinar vários elementos presentes nas amostras mais antigas. O teor de algumas impurezas (chumbo e magnésio) diminuiu consideravelmente com o tempo, enquanto ferro, manganês e zinco não mostraram uma tendência clara. Uma melhor qualidade de matérias-primas e uma melhor sensibilidade dos métodos analíticos levou a uma melhoria da aferição da qualidade do carbonato de cálcio.

Palavras-chave: carbonato de cálcio; análise química; controle de qualidade.

Abstract

Samples of calcium carbonates covering all of the XXth century and the beginning of the XXIth were submitted to classical and instrumental quantitative analysis. Classical gravimetric and volumetric methods were suitable for the determination of calcium although instrumental analyses also gave good or reasonable results. However, for metal contaminants, atomic absorption spectrometry was the best choice because of its lower detection limits, being able to determine several elements in the oldest samples. The amount of some impurities (lead and magnesium) greatly decreased with time, whereas iron, manganese and zinc did not show any trend. An increasing quality of raw materials and a better sensitivity of analytical methods led to quality improvement of calcium carbonate analysis.

Keywords: calcium carbonate; chemical analysis; quality control.

INTRODUÇÃO

O controle analítico de produtos químicos começou a se tornar uma preocupação em meados do século XIX (EBNER e LERCH, 1968). Naquela época, havia uma proliferação indiscriminada de produtos com as expressões latinas *purum*, *purissimum* ou *depuratum*, mas sem qualquer tipo de controle por parte dos fabricantes (POSSEHL, 1994). A instalação de um laboratório de controle, separado da área produtiva, tinha como meta a inspeção dos produtos fabricados, bem como controlar as matérias-primas (POSSEHL, 1994). Esse perfil profissional de tratamento dos produtos químicos rapidamente se espalhou às empresas

do setor em todo o mundo (HARRIS, 1998; HUPE, 1998). Em 1888, foi publicado o livro "O Exame da Pureza dos Reagentes Químicos", por Carl Krauch (1853-1934), que descrevia procedimentos para diversas substâncias. Iniciava-se, assim, a criação de normas sistemáticas para a pureza dos reagentes. Surgiam os reagentes com a expressão até hoje usada "*pro analysi*" (para análise) (POSSEHL, 1994).

Na década de 50 do século XX foi estabelecido um padrão de qualidade pela "American Chemical Society", que conferia responsabilidade às indústrias químicas pelo que comercializavam, uma vez que nos rótulos dos reagentes estão explícitas sua pureza e composição.

Tratou-se de um grande avanço para a certificação de produtos químicos, pois se passou a ter diferentes especificações segundo a aplicação do mesmo (áreas medicinal, laboratorial, etc.), fato esse favorecido grandemente pela evolução da análise instrumental a partir daquela época (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004). Hoje em dia, antes da liberação de um lote de produto químico, este passa por uma série de testes e ensaios, tanto mais quanto mais específico for o emprego em uma determinada área de pesquisa e desenvolvimento.

De fins do século XIX até meados do XX, houve uma extraordinária diversificação dos métodos de análise inorgânica (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004). Além dos métodos clássicos (gravimétricos e volumétricos), passaram também a existir métodos instrumentais, graças ao desenvolvimento da instrumentação analítica. De lá para cá se observou um crescimento notável da literatura sobre métodos instrumentais e uma consequente redução nas menções aos métodos clássicos em livros didáticos (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004; SUTTON, 1924; BLASDALE, 1928). Este comportamento se explica porque os métodos instrumentais estão a cada dia sendo aprimorados e modernizados e os métodos clássicos se mantêm quase inalterados. O acoplamento de computadores ao instrumental analítico agilizou sobremaneira os resultados, além de facilitar o manuseio, já que os programas podem até controlar os parâmetros de análise após estes terem sido estabelecidos pelo químico analítico. Porém, é importante enfatizar que a grande motivação no progresso da análise quantitativa inorgânica sempre foi a necessidade de dosar um dado elemento ou analito com limites de detecção cada vez menores e em tempo o mais curto possível (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004).

A IMPORTÂNCIA DOS SAIS DE CÁLCIO

Desde antes do estabelecimento da indústria química como segmento relevante, a partir de 1860, os compostos de cálcio já tinham importância prática (WILSON, 1935). Uma das razões para isso é a elevada abundância de seus compostos (cálcio é o quinto

elemento mais abundante na crosta terrestre, 3,47% em massa) em solos e ainda em águas minerais e do mar. Um exemplo representativo dessa época é o processo desenvolvido por Nicolas Leblanc (1742-1806) de obtenção de carbonato de sódio a partir do cloreto de sódio, e que empregava em uma de suas etapas o carbonato de cálcio, conforme esquema reacional a seguir (CLOW e CLOW, 1952):



Como até hoje, os sais de cálcio eram obtidos a partir de minerais carbonatos, especialmente a calcita (CaCO_3 trigonal), a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e a aragonita (CaCO_3 ortorrômbica), e sulfatos como a anidrita (CaSO_4) e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893). Adiciona-se a esses o calcário, rocha composta basicamente por CaCO_3 . A invenção do chamado cimento Portland, por Joseph Aspdin (1778-1855) garantiu extraordinária relevância aos sais de cálcio devido ao fato de o CaCO_3 ser um de seus componentes fundamentais (TENÓRIO *et al*, 2003). Em 1900 o consumo mundial de cimento superava 10 milhões de toneladas (EBNER e LERCH, 1968). Na virada do século XIX para o XX, outros compostos de cálcio já tinham emprego em grande escala na indústria química: óxido, cloreto, sulfeto, sulfato e oxalato (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893).

Afora fontes naturais, a partir de 1898 deu-se início à produção de carbonato de cálcio (e outros sais) sintético para fins específicos (farmacêuticos, analíticos) porque o controle de impurezas era mais factível nesse tipo de produto (WILSON, 1935; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893). Porém para que se conseguisse produzir e analisar tais sais, eram necessárias técnicas analíticas capazes de atender aos diferentes graus de pureza, segundo a sua aplicação.

Os sais de cálcio são um exemplo de como os seus empregos demandavam graus de pureza diferenciados, o que exigia o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de fazer essa distinção (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BLASDALE, 1916; BASSETT, 1925).

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO: UMA BREVE VISÃO HISTÓRICA DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Um grande desafio parece ter sido a escolha de um padrão primário para esse elemento. Isso se deve ao fato de que a grande maioria de seus sais é deliquescente (nitrato, cloreto, etc) ou forma hidratos (sulfato, sulfeto, tiosulfato, etc). Na década de 10 do século XX o carbonato de cálcio já era reconhecido como o padrão primário adequado, ou seja, um composto que por sua alta pureza e estabilidade, podia ser utilizado para analisar e quantificar outros compostos desse metal alcalino-terroso (BOOTH e DAMERELL, 1944). O carbonato não é higroscópico e não forma hidratos, sendo o cálcio solubilizado por meio de tratamento com ácido clorídrico:



A partir de fins do século XIX estabeleceu-se um método tido como confiável e que se estende na sua essência até os dias de hoje: a dosagem do cálcio mediante a sua precipitação na forma de oxalato e pesagem como óxido ou carbonato (SUTTON, 1924; BLASDALE, 1928; BASSET, 1925; HALL e TREADWELL, 1947; BELCHER e WILSON, 1953; PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958; LINCOLN e WALTON, 1920). Em suma, uma solução de ácido oxálico é adicionada à de cálcio e a mistura é alcalinizada com hidróxido de amônio, precipitando oxalato de cálcio. O precipitado é filtrado em cadinho filtrante de Gooch ou porcelana e aquecido em mufla a uma temperatura entre 475 e 525 °C para a obtenção do carbonato de cálcio, a forma mais comum de pesagem. Outra opção é levar o precipitado a 1200 °C em mufla, obtendo-se óxido de cálcio não higroscópico; nesse caso pode-se utilizar papel de filtro como meio filtrante (HALL e TREADWELL, 1947; BELCHER e WILSON, 1953).

Nas três primeiras décadas do século XX, encontra-se uma variante do método gravimétrico anteriormente citado; a diferença é que a precipitação era feita em meio de oxalato de amônio. Quando o método era aplicado ao mineral moído e não ao correspondente produto comercial, aconselhava-se

repetir o procedimento para garantir que a precipitação fosse completa (MAHIN, 1932; SCOTT, 1939).

Na década de 40 do século XX surgiu uma opção de precipitação homogênea, por meio do método da hidrólise da uréia (reação 4) (DAY JR. e UNDERWOOD, 1958; BELCHER E WILSON, 1953), em que é adicionado ácido clorídrico para que o pH da solução seja aproximadamente 1. Oxalato de amônio, uréia (sólida ou solução recém-preparada) e o indicador vermelho de metila são adicionados. A solução é aquecida até que o indicador mude a cor do vermelho para amarelo em pH 5. O precipitado deve ser filtrado em papel de filtro ou em cadinho filtrante (Gooch).

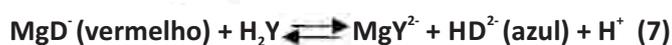
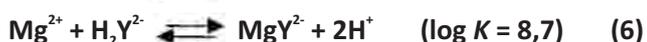


Outro método relevante neste período, foi a dosagem do cálcio com permanganato (BELCHER e WILSON, 1953; PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958; KOLTHOFF e SANDELL, 1947; DAY JR. e UNDERWOOD, 1958; SCOTT, 1939), sendo este método utilizado após a aplicação do procedimento gravimétrico. Esta dosagem pode ser feita de duas formas (BELCHER e WILSON, 1953). O primeiro se utiliza da fusão do mineral (CaF_2 , CaSiO_3 , etc.) com carbonato de sódio em cadinho de platina; a massa fundida resfriada é tratada com ácido clorídrico (6 mol L^{-1}), depois com hidróxido de amônio, e o cálcio é precipitado com ácido oxálico. O segundo se refere à precipitação do oxalato de cálcio pela gravimetria tradicional. A análise não sofre interferência do magnésio presente nas amostras, pois o tempo de digestão é pequeno para que não ocorra a pós-precipitação de seu oxalato. Ambos os precipitados são dissolvidos em meio de ácido sulfúrico (1 mol L^{-1}) e titulados com permanganato de potássio, previamente padronizado com oxalato de sódio (padrão primário), até que a solução mostre uma coloração rósea persistente por 60 s. Esta titulação deve ser feita a 60 °C já que esta reação é lenta em seu início, mas ao longo do tempo ela é cineticamente acelerada por ser uma reação do tipo autocatalítica.

Em 1924 foi proposto por pesquisadores franceses outro método gravimétrico baseado na precipitação do tungstato de cálcio (CaWO_4) (BELCHER

e WILSON, 1953). Essa análise pode ser feita em presença de magnésio) (PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958). O método consiste em ajustar o pH da solução entre 7 e 8 com ácido acético e hidróxido de sódio, utilizando um indicador apropriado, como por exemplo vermelho de cresol. O paratungstato de sódio ($\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$) é então adicionado à solução sob constante agitação para que ocorra a precipitação do tungstato de cálcio. Não há necessidade de nenhum tipo de transformação no precipitado final, uma vez que CaWO_4 não é higroscópico e não forma hidratos.

Na década de 50 do século XX apareceu o método volumétrico (titrimetria) de complexação, utilizado até hoje, com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como titulante e o indicador negro de eriocromo T (NET – sal de sódio do ácido 2-hidroxi-1-(1-hidroxinaftil-2-azo)-6-nitronaftaleno-4-sulfônico), que possui viragem de vermelho-vinho para azul (DAY JR. e UNDERWOOD, 1958). A aplicação inicial, que se mantém até hoje, era a determinação da dureza da água. O método se baseia no alto poder de complexação do EDTA com os íons livres em solução. O EDTA reage primeiramente com os íons cálcio livres, depois com os íons magnésio e só então com o complexo magnésio-indicador. Com essa última reação o complexo magnésio-indicador (vermelho) é destruído e o indicador livre confere coloração azul à solução.



onde $D = \text{NET}$ e $Y = \text{EDTA}$

O método é muito confiável, mas gera resultados em termos de cálcio e magnésio em conjunto. Para obter resultados apenas em termos de cálcio, deve se fazer a diferença entre estes resultados e os resultados de outras análises que indiquem o valor específico para o magnésio presente na amostra.

Para a volumetria (titulometria) de complexação do cálcio com EDTA, também se pode utilizar outro indicador, o calcon (sal de sódio do ácido 1-(2-hidróxi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sulfônico) (MAHIM, 1932). Este indicador deve ser adicionado à solução livre de

magnésio. Para isso, utiliza-se dietilamina para elevar o pH a 12. Neste pH o magnésio precipita como $\text{Mg}(\text{OH})_2$. À esta solução é adicionado o indicador (que muda de coloração de rosa para azul), e deve ser titulada com EDTA, que complexa os íons cálcio livres na solução.

Outro indicador utilizado na titulação do cálcio com EDTA é a murexida (2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexa-hidropirimidinilideno)amino]-3H-pirimidin-4-olato de amônio ou purpurato de amônio), que muda de coloração de rosa para roxo, e também deve ser utilizado com a solução em pH 12. Dessa forma pode-se garantir que o magnésio não será titulado e os resultados obtidos serão apenas da complexação do cálcio com EDTA (KOLTHOFF e SANDELL, 1947).

A partir da década de 60 do século XX tornou-se comum a dosagem de cálcio por fotometria de chama, seguido da inserção da absorção atômica. Esses métodos instrumentais começaram a se propagar devido aos seus limites de detecção e quantificação mais baixos e à rapidez nas análises. As interferências químicas e de matriz podem ser minimizadas por técnicas hoje já muito bem estabelecidas. Um problema nesses métodos é que, para quantidades consideráveis do metal que se deseja analisar (> 1% em massa), os resultados estão sujeitos a grandes flutuações devido à necessidade de se diluir muito as amostras para que a resposta do equipamento se encontre na faixa de concentração para o elemento (Lei de Lambert-Beer). Para o caso dos interferentes, que normalmente estão em baixas concentrações, este problema não ocorre.

Este trabalho avaliou o perfil de pureza de diversos carbonatos de cálcio fabricados ao longo de 100 anos por meio do emprego de métodos de análise gravimétrica, volumétrica e instrumental. Através da determinação da qualidade das amostras selecionadas, buscou-se avaliar o desempenho dos métodos de análise empregados (suas vantagens e limitações), bem como tentar correlacionar a pureza de um dado produto com a rota de síntese do mesmo e a evolução das técnicas de análise. Consideraram-se dois fatores durante a seleção dos produtos: a disponibilidade, na medida do possível, de um mesmo produto fabricado em diversas décadas e a

facilidade de analisá-lo pelos métodos clássicos e instrumentais de análise quantitativa. Daí o sal escolhido para este estudo ser o carbonato de cálcio.

PARTE EXPERIMENTAL

Sais utilizados

A Tabela 1 apresenta os carbonatos de cálcio utilizados neste trabalho, os quais fazem parte integrante do acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos, instalado no IQ/UFRJ. Esses produtos, independentemente do ano de fabricação, ou da origem, nunca tinham sido abertos antes. As embalagens, assim, apresentavam seu lacre intacto, bem como a rolha de cortiça ou a tampa rosqueada.

Tabela 1. Carbonatos de cálcio - ano e fabricante

Ano	Fabricante
1902	Escola Polytechnica do Rio de Janeiro*
1913	Merck
1929	Merck
1935	Merck
1947	Merck
1951	Baker
1965	Baker
1973	Merck
1985	Baker
1995	Riedel
2002	Merck

* rotulo da instituição de ensino à qual pertenceu o produto que é de origem alemã

Métodos clássicos

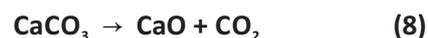
Perda por dessecação

As amostras forma pesadas, colocadas em um pesa filtro, aquecidas em estufa a 120 °C por 1 h e, após esfriar em dessecador, novamente pesadas. O procedimento foi repetido até que não houvesse mais variação de massa.

Perda por calcinação a 1200 °C

Para determinar o teor do ânion carbonato, foi feita a decomposição do sal por aquecimento, formando dióxido de carbono. A perda desse gás fornece

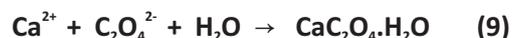
informação do teor do ânion carbonato.



As amostras foram pesadas em cadinho de porcelana tarado, levadas à mufla a 1200 °C por 1 h, resfriadas em dessecador e pesadas. O procedimento foi repetido até massa constante.

Dosagem de cálcio por precipitação como oxalato de cálcio

O método consistiu em solubilizar as amostras em ácido clorídrico, adicionar água e aquecer de modo a obter a solubilização total e expulsar o dióxido de carbono ainda presente. À solução obtida adicionou-se o indicador vermelho de metila e ferveu-se a solução (100 °C). O próximo passo foi adicionar uma solução aquosa de ácido oxálico (40 g L⁻¹). Esta nova solução foi alcalinizada com hidróxido de amônio (1:1), adicionado muito lentamente, sob agitação constante, a ~60 °C, até viragem do indicador para amarelo. A solução resultante foi deixada em repouso por 2 h para que ocorresse a formação e digestão do oxalato de cálcio monoidratado.



O tempo de digestão não deve ser muito longo para evitar a pós-precipitação do oxalato de magnésio caso este elemento esteja presente. O precipitado formado foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 40 e transferido para cadinho de porcelana tarado. Ele foi calcinado em bico de Bunsen e, em seguida, em mufla a 1200 °C, deixado esfriar em dessecador e pesado sob a forma de óxido de cálcio (CaO). As análises dos sais foram feitas em duplicata.



A escolha da pesagem na forma de óxido se deve ao fato de que as filtrações foram feitas em papel de filtro quantitativo. A queima do papel não pode ser feita na faixa de temperatura de conversão a carbonato, sendo mais conveniente a conversão a óxido que tem ampla faixa de estabilidade térmica.

Análise volumétrica de teor de cálcio por complexometria com EDTA

As amostras foram pesadas e dissolvidas em ácido clorídrico diluído (3 mol L^{-1}) a quente ($\sim 60^\circ\text{C}$), para solubilização total, e a solução foi diluída com água após resfriamento. O pH foi ajustado para 10 com NH_4OH 6 mol L^{-1} e tamponado ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$); utilizou-se o indicador NET, com mudança de coloração do vermelho-vinho para o azul. Esta titulação fornece a quantidade de cálcio e de magnésio presentes na amostra.

Em outra série de análises, utilizou-se o indicador murexida, que dosa o cálcio, mas não o magnésio. Para isso, o pH foi ajustado em 12,0 com solução de hidróxido de sódio, para que ocorresse a precipitação do hidróxido de magnésio. A mudança de cor no ponto final é de rosa para roxo. Ambas as análises supracitadas foram feitas em duplicata.

Métodos instrumentais

Absorção atômica (AA)

As amostras foram pesadas e solubilizadas em ácido clorídrico (3 mol L^{-1}) e aquecidas para a liberação de todo o dióxido de carbono. Em seguida foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL e avolumados com água Mili-Q.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 3300, com mistura redutora ar/acetileno, ajustada nas condições ideais com comprimento de onda 239,9 nm. Foi construída uma curva analítica para cálcio na faixa de 200 a 800 mg L^{-1} . As massas das amostras foram calculadas de modo que a solução obtida fosse lida diretamente sem necessidade de diluição.

Fluorescência e difração de raios-X (FRX e DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras foram coletados pelo método do pó em um equipamento Bruker-AXS (modelo 5000, fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha$, varredura angular (2θ) $5\text{-}70^\circ$, com passo de $0,020^\circ$ e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que $0,0044 \text{ mm}$). A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com

padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Difracc[^]Plus.

Para a determinação semiquantitativa dos elementos químicos presentes foi empregada a fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (FRX). As análises foram realizadas, utilizando um equipamento Bruker XRF 3000, de comprimento de onda dispersivo, com tubo de raios-X e anodo de prata, submetido a 40 KV de tensão e 30 mA de corrente, cristal analisador de fluoreto de lítio e detector de cintilação de iodeto de sódio, ativado com iodeto de tálio(I) (TII). As amostras foram analisadas na faixa compreendida entre o Na ($Z = 11$) e o U ($Z = 92$).

Um volume de $200 \mu\text{L}$ de solução da amostra a ser determinada foi colocado sobre um disco de papel de filtro qualitativo de gramatura $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; a amostra foi seca sob luz infravermelha; um filme de poliéster ultrafino, $0,24 \text{ mm}$ de espessura, transparente aos raios-X, foi colocado sobre a amostra seca para evitar contaminação da mesma pelo ambiente e por manipulação. Este volume de amostra foi pré-determinado através de ensaios preliminares, para confirmar a formação de um filme homogêneo de amostra seca.

Análises dos contaminantes nas amostras

Os principais contaminantes presentes na amostra foram identificados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os contaminantes que apresentaram concentrações maiores foram analisados por absorção atômica. Os parâmetros utilizados nas leituras dos elementos contaminantes foram os referentes aos comprimentos de onda de maior sensibilidade para ferro ($248,3 \text{ nm}$), magnésio ($282,2 \text{ nm}$), manganês ($279,5 \text{ nm}$) e zinco ($213,9 \text{ nm}$), exceto o chumbo, em que foi utilizado um comprimento de onda de $283,3 \text{ nm}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perda por dessecação

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos após a secagem dos carbonatos. Em todas as amostras examinadas, os teores de água são bastante baixos

(inferiores a 0,5% m/m). De um modo geral, como ocorreu na análise de uma série de sais de cobre (AFONSO, AGUIAR E GOMES, 2004), as amostras mais antigas contêm teor de umidade um pouco mais elevado. Deve-se assinalar que essas amostras tinham um aspecto grosseiro (não eram pulverulentas) ao contrário das demais. Esse fato pode justificar as maiores perdas por dessecação porque pode haver a presença de água ocluída no sólido. Todas as análises subsequentes foram realizadas com as amostras secas.

Perda por calcinação a 1200 °C

Os resultados da Tabela 3 indicam que os valores obtidos estão próximos da previsão teórica. As três amostras mais recentes apresentam um valor médio um pouco inferior em relação às demais amostras, o que

sugere a presença de contaminantes não voláteis nas mesmas.

Deteção de elementos por fluorescência e difração de raios-X

Os elementos encontrados nas três amostras mais antigas são listados na Tabela 4. Destaca-se em particular a presença de muitos contaminantes na amostra de carbonato de cálcio de 1902. O número de elementos detectados diminuiu sensivelmente na amostra da década de 1920, o que sugere um aprimoramento do controle de qualidade do sal e de suas matérias-primas. A partir da década seguinte, somente foram detectados por esta técnica (afora o cálcio): magnésio (amostras de 1965 e 1995) e ferro (amostra de 1995).

Tabela 2. Perda por dessecação das amostras de CaCO₃

Ano	Perda por dessecação (% m/m)*
1902	0,37 ± 0,02
1913	0,40 ± 0,02
1929	0,31 ± 0,07
1935	0,15 ± 0,01
1947	0,01 ± 0,00
1951	0,09 ± 0,04
1965	0,09 ± 0,03
1973	0,06 ± 0,01
1985	0,13 ± 0,01
1995	0,08 ± 0,00
2002	0,12 ± 0,01

* valores expressos com intervalo de confiança a 95%

Tabela 3. Perda por calcinação das amostras de CaCO₃

Ano	Perda por dessecação (% m/m)*
1902	43,89 ± 0,47
1913	43,94 ± 0,03
1929	43,90 ± 0,02
1935	43,81 ± 0,02
1947	44,30 ± 0,51
1951	44,11 ± 0,16
1965	43,73 ± 0,04
1973	43,79 ± 0,01
1985	40,05 ± 0,05
1995	42,99 ± 0,00
2002	41,87 ± 0,34

* Valores expressos com intervalo de confiança a 95%.
Valor teórico da perda por calcinação para CaCO₃: 43,97% m/m.

Tabela 4: Análise dos carbonatos de cálcio fabricados em 1902, 1913 e 1929 por FRX

Ano	Elementos encontrados (análise semiquantitativa, % m/m)
1902	Principais (> 0,1%): Mg (0,40%); Pb (0,35%); Fe (0,34%); Si (0,29%); Mn e Zn (0,35% cada); Ba (0,12%); Cu (0,11%); P (0,11%) Intermediários (entre 0,05 e 0,1%): Al (0,06%); Sr (0,05%) Traços (< 0,05%): Ti, Cl
1913	Principais (> 0,1%): Mg (0,58%); Pb (0,24%); Cl (0,16%); P (0,14%); Fe (0,11%) Intermediários (entre 0,05 e 0,1%): Mn (0,07%); Zn (0,05%) Traços (< 0,05%): Cr, S, Ba
1929	Principais (> 0,1%): Pb (0,13%); Mg (0,13%); P (0,14%) Intermediários (entre 0,05 e 0,1%): Mn (0,06%); S, Fe e Mg (0,05%) Traços (< 0,05%): Al, Cl

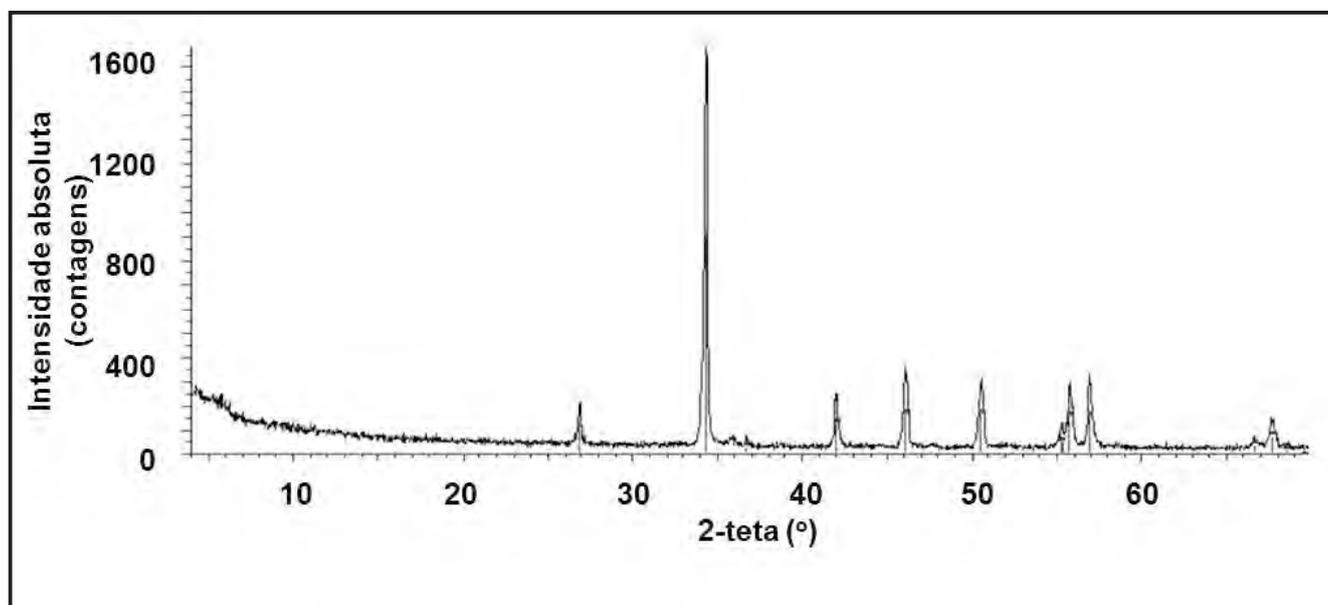


Figura 1. Difratograma de raios-x da amostra de carbonato de cálcio (1913). Os picos correspondem ao CaCO_3

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de 1913. Todos os picos correspondem ao CaCO_3 . Os difratogramas das demais amostras analisadas forneceram resultados idênticos: eles contêm somente picos referentes ao CaCO_3 e apresentam uma cristalinidade muito boa. Nenhum pico referente à presença dos contaminantes detectados pela fluorescência de raios-X foi observado nos difratogramas das três amostras mais antigas analisadas por este método.

Análise quantitativa dos contaminantes por espectrofotometria de absorção atômica

Os teores obtidos para principais contaminantes identificados por fluorescência de raios-X, estão na Tabela 5. Para uma melhor visualização de como os teores dos contaminantes variaram ao longo do tempo, os dados dessa tabela estão apresentados nas Figuras 2 e 3. As amostras a partir da década de 1940 estão dentro das especificações de limites de impurezas contidas nos seus respectivos rótulos – teores abaixo de 0,05% em massa

(antes, os rótulos não apresentavam os teores de impurezas dos produtos – AGUIAR e AFONSO, 2004). O teor de chumbo se apresenta alto apenas na amostra de 1902. Isso possivelmente se deve ao fato desta amostra ter sido beneficiada em equipamentos feitos de chumbo, prática da época, o que poderia contaminar o sal (BAUD, 1931; VIGREUX, 1893). Já os teores de magnésio se apresentam muito altos nas duas amostras mais antigas. Isso ocorre porque, anteriormente, esses compostos eram extraídos de minerais, sendo que o carbonato de cálcio (calcita) muitas vezes ocorre junto com o carbonato de magnésio (magnesita) ou

Tabela 5. Teor dos contaminantes nas amostras de CaCO_3

Ano	Teor (% m/m)*					Total
	Magnésio	Chumbo	Ferro	Zinco	Manganês	
1902	0,2512	0,2391	0,0063	0,0032	0,0022	0,5020
1913	0,2668	0,0066	0,0057	0,0035	0,0019	0,2845
1929	0,0051	0,0070	0,0040	0,0063	0,0016	0,0240
1935	0,0012	0,0065	0,0039	0,0012	0,0012	0,0140
1947	0,0010	0,0065	0,0039	0,0012	0,0010	0,0136
1951	0,0014	0,0069	0,0039	0,0015	0,0011	0,0148
1965	0,0334	0,0092	0,0046	0,0012	0,0020	0,0504
1973	0,0041	0,0095	0,0048	0,0011	0,0015	0,0210
1985	0,0061	0,0096	0,0044	0,0010	0,0029	0,0240
1995	0,0084	0,0030	0,0064	0,0014	0,0026	0,0218
2002	0,0044	0,0094	0,0046	0,0011	0,0012	0,0207

* valores médios obtidos a partir de três determinações.

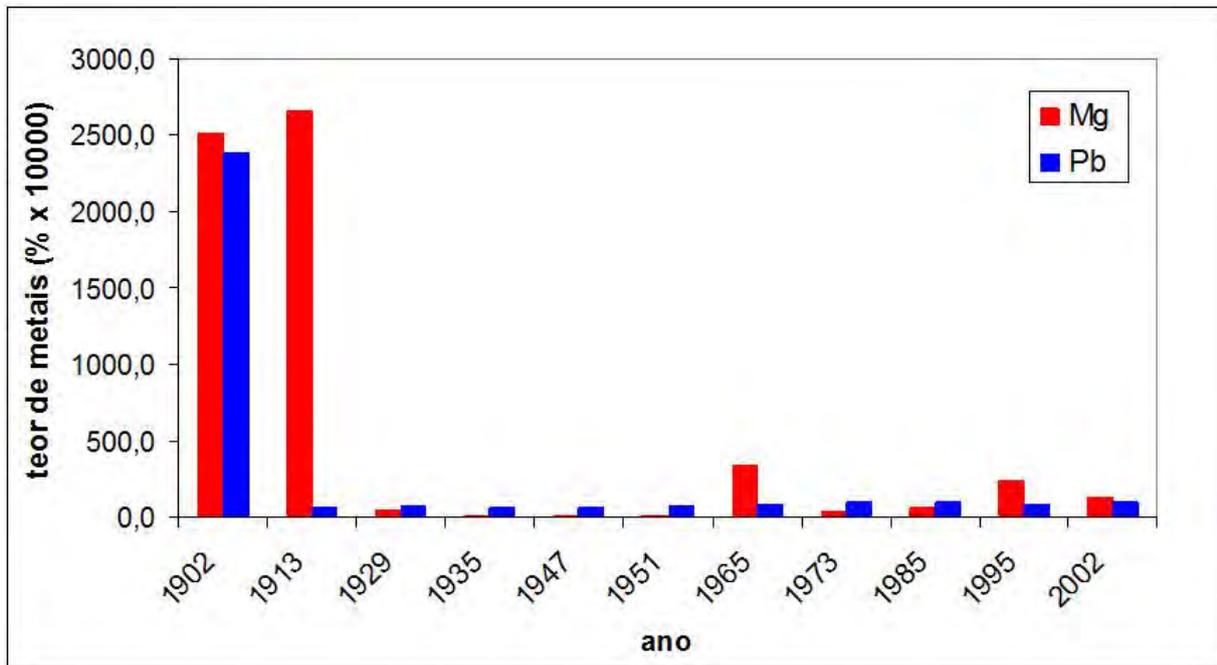


Figura 2: Variação dos teores de magnésio e chumbo em amostras de carbonato de cálcio fabricadas entre 1902 e 2002.

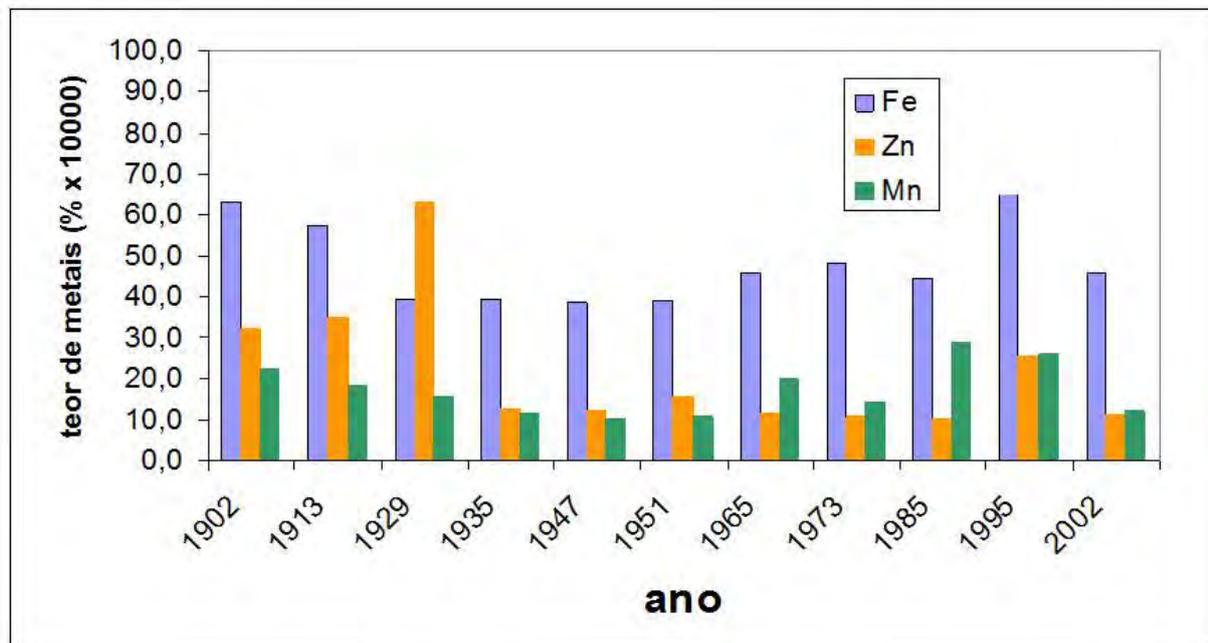


Figura 3. Variação dos teores de ferro, zinco e manganês em amostras de carbonato de cálcio fabricadas entre 1902 e 2002.

carbonato de cálcio e magnésio (dolomita). Nas amostras mais modernas, com um controle mais rígido de qualidade, mudanças nos processos de purificação e no próprio processo de obtenção (o sal passou a ser obtido por via sintética), os teores desse contaminante se apresentam bem menores. A exceção é o sal de 1965, cujo teor global de contaminantes é um pouco mais alto devido ao magnésio, mas mesmo assim é bem inferior aos resultados para as amostras mais antigas.

Os teores de ferro, manganês e zinco para todas

as amostras se mostraram baixos e sem muita variação com o passar dos anos. Encontrou-se apenas uma pequena diferença no sal de 1929, cujo teor de zinco está levemente acima das demais amostras.

Determinação do cálcio

O cálculo dos teores de cálcio (expressos nas formas de óxido e de carbonato) foi realizado considerando as análises realizadas pelos três modos de determinação empregados. Os resultados estão

apresentados na Tabela 6.

Análise gravimétrica

Os teores de óxido de cálcio obtidos por gravimetria de precipitação como $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentaram, como esperado, bons resultados em relação à precisão e à concordância com o valor teórico (56,03% m/m), mesmo para as amostras mais antigas. A gravimetria se presta bem à determinação de um componente principal da amostra, com a vantagem de ser um método absoluto, isto é, não dependente de uma calibração. Face à presença de zinco e chumbo (Tabela 5), foram feitas correções para PbO e ZnO, levando-se em conta que estas impurezas encontram-se em quantidades detectáveis nas amostras, e estes elementos interferem na análise gravimétrica uma vez que ocorre precipitação simultânea com o oxalato de cálcio. De modo geral a diferença nos resultados com e sem correção é pequena (da ordem de 0,01% m/m), exceto para as amostras de 1902 (0,26%) e 1912 (0,05%), fruto dos baixos teores de zinco e chumbo existentes em tais amostras.

A gravimetria apresenta, no entanto, algumas dificuldades. A análise se processa em várias etapas: solubilização, precipitação, filtração, queima do papel, calcinação em mufla, resfriamento etc, que requerem boa habilidade e tempo do analista para que se chegar a resultados confiáveis.

Nas amostras de 1985 e 2002 os resultados são superiores ao teórico. Duas hipóteses podem ser levantadas. Na primeira o método tem um erro sistemático positivo e nesse caso todos os valores seriam, na verdade, ligeiramente menores. Pode-se considerar também que a presença de CaO como impureza explicaria esse fato para essas amostras em particular, pois está de acordo com a menor perda de voláteis após calcinação a 1200°C (Tabela 4).

Análise volumétrica

Os teores na Tabela 6 foram corrigidos para eliminar a interferência do magnésio na titulação direta com EDTA. A rigor, os resultados empregando a murexida não foram significativamente diferentes daqueles com NET, mesmo nas duas amostras mais antigas em que os teores de magnésio são mais elevados (Tabela 5: ~0,25-0,26%). Entretanto, nessas mesmas amostras, existe cerca de 150 vezes menos magnésio que cálcio, com base nos teores deste último expressos como CaO por volumetria (Tabela 6: 53-55%, ou seja, 38-39% como Ca).

Desse modo, pode-se concluir que o método volumétrico com indicador NET é eficaz para a determinação do cálcio em amostras de CaCO_3 conquanto os teores dos interferentes estejam em níveis como os apresentados na Tabela 5. A amostra de 1902 mostra um teor de cálcio abaixo do

teórico, indicando que esta amostra tem menor grau de

pureza. Esse resultado é confirmado pelos teores mais elevados de magnésio e chumbo observados na análise dos contaminantes (Tabela 5 e Figura 2). A análise volumétrica para as demais amostras mostrou valores concordantes com o teórico, com leves desvios positivos para as amostras de 1985 e 2002, conforme já comentado quando da dosagem gravimétrica de cálcio.

Tabela 6. Teores totais (% m/m) de cálcio como CaO e CaCO_3 com base nos três modos de determinação do elemento

Ano	CaO gravimetria	CaCO_3 gravimetria	CaO volumetria	CaCO_3 volumetria	CaO AA*	CaCO_3 AA*
1902	56,79	101,40	52,79	97,18	51,39	91,76
1913	57,19	102,12	55,22	98,94	55,64	99,35
1929	56,56	101,00	56,11	100,20	55,76	99,57
1935	56,16	100,28	56,21	100,37	55,40	98,93
1947	56,50	100,89	56,26	100,47	55,22	98,61
1951	55,38	98,89	56,82	101,46	55,53	99,16
1965	56,03	100,05	55,81	99,66	56,95	101,70
1973	55,65	99,37	56,17	100,30	57,14	102,03
1985	60,55	108,12	58,97	105,30	58,87	105,12
1995	56,24	100,43	55,90	99,82	56,11	100,19
2002	60,64	108,28	58,61	104,66	56,89	101,59

* Absorção atômica. Valores médios obtidos a partir de três determinações.

Absorção atômica

Os resultados são concordantes com as análises realizadas pelos outros métodos de análise, inclusive no que tange ao teor mais baixo de cálcio para a amostra de 1902, pois ela apresenta um teor mais elevado de contaminantes frente às demais amostras (Tabela 5 e Figura 2). Da mesma forma, este método analítico também foi sensível aos maiores teores de cálcio observados com o emprego dos métodos clássicos.

A análise instrumental do cálcio por AA revelou uma maior dispersão dos resultados frente aos demais métodos, fato explicável pelo fato de o cálcio ser o constituinte principal das amostras analisadas, sendo necessário construir uma curva de calibração com concentrações elevadas (fora da faixa de linearidade de resposta do equipamento) a fim de evitar a diluição das soluções a grandes volumes para fazer a leitura dentro da faixa linear da curva analítica.

CONCLUSÕES

Este estudo indica que houve uma melhoria dos métodos de obtenção e purificação do carbonato de cálcio ao longo do tempo com base nos teores dos contaminantes, particularmente chumbo e magnésio. Em relação aos demais contaminantes identificados (ferro, zinco e manganês), não se pôde estabelecer uma tendência para a qualidade com o passar dos anos. As amostras mais antigas possuem grau de pureza compatível com a metodologia de purificação e análise química conhecidas na época. Todavia, o menor limite de detecção obtido pelos métodos instrumentais de análise permitiu verificar a existência de consideráveis quantidades de contaminantes nessas amostras, referentes a uma época em que o controle de qualidade era incipiente.

As amostras a partir da década de 30 do século XX possuem uma pureza que pode ser considerada comparável entre elas. Isso pode ter relação com o fato delas serem provenientes de poucos fabricantes, o que permite uma comparação mais fidedigna nesse sentido.

A análise gravimétrica do cálcio se mostrou bastante eficiente, como esperado para a determinação

de um macroconstituente de uma amostra, mas esta metodologia demanda tempo considerável. O emprego do indicador NET na análise volumétrica do cálcio forneceu resultados bastante coerentes por conta dos teores baixos de magnésio e outros interferentes nas amostras analisadas.

As análises instrumentais, em geral, não são eficientes para altos teores de um determinado elemento devido à flutuação dos resultados. Apesar da dispersão dos resultados ser maior, elas deram bons resultados para o cálcio nas amostras de carbonato estudadas. Por outro lado essas análises se mostraram adequadas para os contaminantes, pois suas concentrações são baixas, não sendo necessário diluir a amostra a grandes volumes para fazer a leitura, reduzindo a dispersão dos resultados.

De modo geral, embora não tenha sido feito um estudo estatístico detalhado, as análises de cálcio por volumetria deram origem aos melhores fechamentos (teores mais próximos a 100% m/m como CaCO_3). Os desvios da análise gravimétrica foram, na maioria dos casos, positivos, e os da análise por espectrofotometria de absorção atômica, negativos.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises de DRX e FRX. Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; GOMES, L. M. B. Análise Química de Sais de Cobre Fabricados entre 1877 e 1995. **Química. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 678-683, 2004.
- AGUIAR, R. M.; AFONSO, J. C. A Evolução dos Reagentes Químicos Comerciais Através dos Rótulos e Frascos. **Química. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 837-844, 2004.
- BASSETT, H. **The Theory of Quantitative Analysis and its Practical Application**. Nova Iorque: Alfred A. Knopf, 1925.
- BAUD, P. **Traité de Chimie Industrielle**. Paris: Masson et Cie, vol. II, p. 327-389, 1931.
- BELCHER, R.; WILSON, C. L. **New Methods in Analytical Analysis**. Nova Iorque: Reinhold Publishing Co., 1953.
- BLASDALE, W. C. **Principles of Quantitative Analysis, 2nd ed.** Nova Iorque: D. Van Nostrand Company, 1916.

- _____. **The Fundamentals of Quantitative Analysis, 3rd ed.** Nova Iorque: D. van Nostrand, 1928.
- BOGUE, R. H. **The Chemistry of Portland Cement.** Nova Iorque: Reinhold, 1947.
- BOOTH, H. S.; DAMERELL, V. R. **Quantitative Analysis; 2nd ed.** Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company, 1944.
- CLOW, A.; CLOW, N. L. **Chemical Revolution.** Londres: Ayer Co Pub, pp. 65-90, 1952.
- DAY JR., R. A.; UNDERWOOD, A. L. **Quantitative Analysis.** Londres: Prentice-Hall, 1958.
- EBNER, F.; LERCH, L. **Da Antiga Farmácia do Anjo à Grande Empresa Químico-Farmacêutica.** Rio de Janeiro: Merck, 1968.
- HALL, W. T.; TREADWELL, F. P. **Química Analítica – Análise Quantitativa.** Vol. II. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1947.
- HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis, 5th ed.** Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 1998.
- HUPE, K. G. M. **75 Anos Merck no Brasil.** Rio de Janeiro: Merck, 1998.
- KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B. **Textbook of quantitative Inorganic Analysis, Revised Edition.** The MacMillan Company: Nova Iorque, 1947.
- LINCOLN, A. T., WALTON, J. H. **Exercises in Elementary Quantitative Chemical Analysis.** Nova Iorque: The MacMillan Company, 1920.
- MAHIN, E. G. **Quantitative Analysis, 4th ed.** Nova Iorque: McGraw-Hill, 1932.
- PIERCE, W. C.; HAENISCH, E. L.; SAWYER, D. T. **Quantitative Analysis, 4th ed.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1958.
- POSSEHL, I. **Modern by Tradition – The History of the Chemical-Pharmaceutical Factory E. Merck Darmstadt.** Darmstadt: Merck, 1994.
- SCOTT, W. W. **Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed.** Nova Iorque: The Book Company, 1939.
- SUTTON, F. **Volumetric Analysis, 11th ed.** Nova Iorque: J. & A. Churchill, 1924.
- TENÓRIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, D. C. R.; BARROS, A. **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al.** *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 56, n. 2., p. 113-117, 2003.
- VIGREUX, L. **Traité Théorique et Pratique de Physique Industrielle.** Paris: Bernard et Cie, vol. I, 1893.
- WILSON, A. F. **Precipitated Chalk - History, Manufacture and Standardization.** Birmingham: John & E. Stonge, 1935.