

A Interferência do pH na Análise de Cloreto pelo Método de Mohr

Juliana Nogueira da Cruz

Universidade Severino Sombra, CECETEN, Química,
junog_@hotmail.com

Almir Faria Clain

Universidade Severino Sombra, CECETEN, Química,
almirclain@hotmail.com

Resumo: Foi realizado um estudo estatístico em que se comparam a precisão e a exatidão na precipitação de cloreto pelo método de Mohr em vários pHs das soluções de análises. O método de Mohr é argentimétrico que possibilita a determinação de cloretos, porém a precipitação quantitativa do cloreto é limitada à faixa de pH de 6,5 a 10,5. Este trabalho é um estudo da interferência que o pH pode causar nos resultados da análise de cloreto pelo método de Mohr, quando a solução titulada estiver fora dos limites de pH considerados ideais. Foram realizadas precipitações de cloreto nas soluções com pH com variação na faixa de 3,0 a 13,0.

Palavras-chave: Análise. Cloreto. Mohr. pH.

The pH Interference in the Chloride Analysis by Mohr Method

Abstract: A statistical study was performed to compare the precision and the accuracy in the chloride analysis in several pHs by the Mohr method. The method of Mohr uses argentimetric procedures to analyse chloride but the quantitative precipitation only occurs if the pH of the solution analysis is between 6,5 and 10,5. This work is a study about the interference of the pH on the precipitation of chloride using Mohr method if the pH solution is out of the ideal condition (pH 6,5-10,5). Solutions with chloride were precipitated with pH varying from 3,0 to 13,0.

Keywords: Analysis. Chloride. Mohr. pH.

1. Introdução

1.1. Cloreto

A principal aplicação da determinação de cloretos encontra-se na análise de águas. Geralmente os cloretos estão presentes em águas brutas e tratadas em concentrações que podem variar de pequenos traços até centenas de mg/L. Estão presentes na forma de cloretos de sódio, cálcio e magnésio. Concentrações altas de cloretos podem restringir o uso da água em razão do sabor que conferem e pelo efeito laxativo que podem provocar. A portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde, estabelece o teor de 250 mg/L como o valor máximo permitido para água potável. Os métodos convencionais de tratamento de água não removem cloretos. A sua remoção pode ser feita por desmineralização (deionização) ou evaporação (Funasa, 2006).

Muitos métodos de precipitação fazem uso de uma solução padrão de nitrato de prata (Skoog, 1976; Ohlweiler, 1974; Aleséev, 1981). Dentre eles podemos citar: Volhard, Mohr, Fajans e Eletroanalítico. Por intermédio desses métodos é possível determinar não só os tradicionais halogenetos (Cl^- , Br^- e I^-) como várias outras substâncias, como AsO_4^{3-} , CNO^- , SCN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, BH_4^- (Skoog, 1976).

O ânion cloreto (Cl^-) pode ser determinado por métodos gravimétricos, volumétricos, potenciométricos e colorimétricos. Os métodos volumétricos, como o método de Mohr e Volhard, são extensivamente utilizados em análise de cloretos e foram desenvolvidos no século XVII (Gaines, Parker e Gascho, 1984). O método de Mohr é argentimétrico direto na determinação do íon cloreto e o de Volhard é argentimétrico indireto (Ohlweiler, 1974).

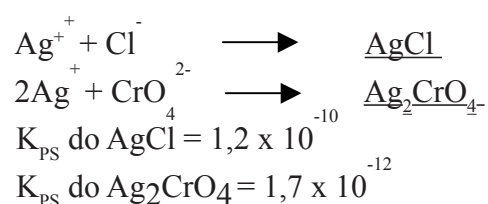
1.2. Método de Mohr

O método de Mohr baseia-se na titulação de uma solução de sal de um halogênio (por exemplo NaCl) com uma solução de AgNO_3 em presença de K_2CrO_4 , como indicador (Aleséev, 1981). No ponto final, o íon prata combina-se com o cromato formando um segundo precipitado, o cromato de prata, que é vermelho tijolo.

O uso do cromato de potássio baseia-se no princípio da precipitação fracionada. Quando se adiciona um íon a uma solução contendo dois outros grupos capazes de formar sais pouco solúveis com o primeiro, o sal que começa a precipitar é aquele cujo produto de solubilidade é sobrepassado em primeiro lugar. Se o precipitado formado pelo segundo íon é corado, então pode servir como indicador para a reação de precipitação do primeiro, desde que se possam ajustar as condições que o composto corado somente comece a se formar depois que o outro tenha sido precipitado completamente (Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2004).

No caso da titulação de cloreto de sódio com nitrato de prata em presença de cromato, as condições da titulação devem ser aquelas em que o cloreto seja quantitativamente precipitado como cloreto de prata branco antes que a precipitação de cromato de prata vermelho se torne perceptível; por outro lado, é preciso que o indicador acuse a mudança de coloração com apenas um leve excesso de prata. (Ohlweiler, 1974)

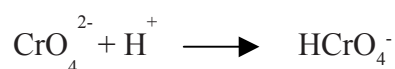
Na determinação de cloreto, quando o cloreto de prata e o cromato de prata estão em equilíbrio na solução, tem-se:



Assim, considerando os produtos de solubilidade do AgCl e do Ag₂CrO₄, o cromato de prata só começa a precipitar após o ponto de equivalência, se a concentração de CrO₄⁼ for no mínimo 0,014 mol/L. Entretanto, na prática, usam-se concentrações mais baixas, aproximadamente 0,005 mol/L, pois as soluções de cromato de potássio mais concentradas possuem coloração intensamente amarela e dificultam a percepção da mudança da coloração no ponto final. Nessas condições, o cromato de prata começa a precipitar quando a concentração de Ag⁺ = 1,9 x 10⁻⁵ mol/L.

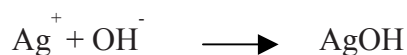
Segundo Ohlweiler (1974), na titulação de cloreto 0,1 mol/L com nitrato de prata 0,1 mol/L o erro de titulação é de + 0,07%.

O pH da solução contendo cromato deve ter certos limites. A segunda constante de ionização do ácido crômico é muito pequena (K₂ = 3,2 x 10⁻⁷), portanto, em meio ácido, o íon cromato combina-se com o íon hidrogênio:



Quando o pH da solução é inferior a 6,5 a concentração de íon cromato fica muito reduzida de tal ordem que o produto de solubilidade do cromato de prata só é atingido com uma concentração maior de íons Ag⁺ em relação ao pH ideal de precipitação, o que aumenta o volume da titulação.

Por outro lado, o pH da solução não deve ser superior a 10,5 pois precipitaria o hidróxido de prata roubando íons Ag⁺ que precipitaria a prata como Ag₂CrO₄. O efeito também é o consumo de um volume maior da solução de AgNO₃ para precipitar o indicador.



2. Parte Experimental

2.1. Reagentes químicos e materiais

Cloreto de Sódio PA;

Nitrato de Prata PA;

Cromato de Potássio PA;

Ácido Nítrico 65 %, d=1,41

Hidróxido de Sódio PA;

Água Destilada;

Erlenmeyer de 125 mL;

Bureta de 50 mL;
Béquer de 50 mL;
Balança Analítica;
Espátula;
Balão Volumétrico de 25 mL;
Balão Volumétrico de 250 mL;
Balão Volumétrico de 2000 mL;
Pipeta Graduada de 2 mL;
Pipeta Volumétrica de 1 mL;
Pipeta Volumétrica de 5 mL;
Pipeta Volumétrica de 25 mL;
Agitador Magnético;
Barra Magnética;
pHmetro;
Mufla;
Cadinho de Porcelana;
Dessecador.

2.2. Preparação das soluções

2.2.1. Preparo da solução padrão de NaCl 0,01 mol/L

Para a preparação da solução de cloreto de sódio 0,01 mol/L, o cloreto de sódio foi colocado em um cadinho de porcelana e fundido a 900°C por 30 minutos em forno mufla. Após ser fundido, este foi colocado em dessecador para ficar isento de umidade. Após esfriar, foi pesado 1,1773g de NaCl e dissolveu-se em água destilada. Transferiu-se quantitativamente a solução para balão volumétrico de 2000 mL, completou-se o volume até a marca, e homogeneizou-se.

2.2.2. Preparo da solução de AgNO₃ 0,01 mol/L

Foram dissolvidos 3,4229g de AgNO₃ em água destilada e o volume foi completado para 2000 mL em balão volumétrico. A solução foi homogeneizada e posteriormente padronizada.

2.2.3. Padronização da solução de AgNO₃

Foram transferidos 25 mL da solução padrão de cloreto de sódio para um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 1 mL do indicador cromato de potássio a 5% e titulou-se com a solução de nitrato de prata até mudança de coloração amarela para castanho avermelhado.

2.2.4. Preparo da solução de Cromato de Potássio (K₂CrO₄) a 5%

Foram dissolvidos 10 g de K₂CrO₄ em água destilada e o volume foi completado para 200 mL. A solução foi homogeneizada.

2.2.5. Preparo das soluções para Ajuste de pH

- a) Solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L
Foram dissolvidos 0,5000 g de hidróxido de sódio em água destilada, o volume foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada.
- b) Solução de hidróxido de sódio 2,0 mol/L
Foram dissolvidos 2,0000 g de hidróxido de sódio em água destilada, o volume foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada.
- c) Solução de hidróxido de sódio 5,0 mol/L
Foram dissolvidos 5,0000 g de hidróxido de sódio em água destilada, o volume foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada.
- d) Solução de ácido nítrico aproximadamente 0,5 mol/L
Foi transferido 0,9 mL de ácido nítrico concentrado para um balão volumétrico de 25 mL contendo água destilada, o volume foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada.
- e) Solução de ácido nítrico aproximadamente 0,05 mol/L
Foi transferido 0,1 mL de ácido nítrico concentrado para balão volumétrico de 25 mL contendo água destilada, o volume foi completado para 25 mL e a solução foi homogeneizada.
- f) Solução de ácido nítrico aproximadamente 0,025 mol/L
Foi transferido 0,1 mL de ácido nítrico para balão volumétrico de 50 mL contendo água destilada, o volume foi completado para 50 mL e a solução foi homogeneizada.

2.2.6. Preparação das soluções de cloreto de sódio com diferentes pHs.

Partindo da solução de cloreto de sódio preparada com água destilada, foram preparadas soluções com diferentes pHs por adição de pequenas quantidades de HNO_3 ou NaOH . Foram transferidos 250 mL da solução de cloreto de sódio para um balão volumétrico de 250 mL e então, foram adicionadas as soluções de ácido nítrico ou hidróxido de sódio para a variação do pH, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1. Preparação das soluções com os pHs requeridos.

pH	Modo de Preparar
3	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 0,5 mL de HNO_3 0,5 mol/L
4	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 0,5 mL de HNO_3 0,05 mol/L
5	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 0,1 mL de HNO_3 0,025 mol/L
11	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 0,5 mL de NaOH 0,5 mol/L
12	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 1,0 mL de NaOH 2 mol/L
13	Em 250 mL de solução de NaCl adicionou 5,0 mL de NaOH 5 mol/L

2.3. Procedimento de Análise

2.3.1. Teste em Branco

Foram pipetados 25 mL de água destilada e transferiu-os para um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 1 mL do indicador cromato de potássio e titulou-se com a solução padronizada de nitrato de prata até a viragem.

2.3.2. Análise das amostras

Para a execução da análise de cloreto preparada diretamente da água destilada (solução de pH 8), foram transferidos 25 mL da solução de cloreto para um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 1 mL do indicador cromato de potássio a 5% e titulou-se com a solução de nitrato de prata até mudança de coloração amarela para castanho avermelhado. As análises foram realizadas com 5 replicatas de cada método. Para os demais pHs, o volume do titulado foi corrigido (uma vez que se havia adicionado um pequeno volume de HNO₃ ou NaOH) a fim de que todas as soluções analisadas apresentassem a mesma massa de cloreto que é obtido dividindo-se o volume teórico do titulado, para a mesma massa de cloreto pelo volume usado no método padrão, 25 mL.

Tabela 2. Volumes para análise de cloreto.

pH	Volume teórico	Volume real	Fator de correção
3	25,05	25,0	1,002
4	25,05	25,0	1,002
5	25,01	25,0	1,0004
7	25,00	25,0	1,0000
11	25,05	25,0	1,002
12	25,1	25,0	1,004
13	25,5	25,0	1,02

3. Resultados

3.1. Resultado das titulações

Na titulação do branco gastou-se um volume de AgNO₃ 0,01 mol/L de $0,63 \pm 0,06$ ml, com 3 replicatas.

A solução de NaCl preparada com água destilada apresentou um pH próximo de 8 (7,7). Foi titulada com solução padrão de AgNO₃ obtendo-se uma concentração de $0,0099 \pm 0,0021$ mol/, com 5 replicatas.

A tabela 3 resume os resultados obtidos nas várias condições de análises. Essas condições de análises foram denominadas de “métodos” somente para facilitar o entendimento. Assim, por exemplo, quando chamamos de método de pH 3, simplesmente queremos dizer essa condição de análise, e não um método propriamente dito.

Tabela 3. Volumes obtidos do titulante AgNO_3 0,01 M nas titulações de 25 mL das soluções aproximadamente 0,01 M de NaCl em função dos pHs.

pH	Volume (ml)	Volume (ml)	Volume (ml)	Volume (ml)	Volume (ml)	Média (ml)	Desvio Padrão
3	26,0	26,1	26,2	26,2	26,2	26,14	0,0894
4	26,1	26,1	26,0	26,0	26,1	26,06	0,0548
5	25,9	25,9	26,0	25,9	25,9	25,92	0,0447
7	25,8	25,8	25,9	25,8	25,7	25,8	0,0707
11	25,8	25,7	25,7	25,8	25,7	25,74	0,0548
12	26,8	26,9	26,9	26,8	26,8	26,84	0,0548
13	29,2	29,4	29,3	29,4	29,2	29,3	0,1000

3.2. Distribuição das frequências

Como podemos ver pela tabela 3, temos 7 grupos distintos de amostras, uma com cada pH característico. A primeira ideia de homogeneidade entre os grupos pode ser observada por um histograma. Isso é importante porque podemos observar grupos com médias semelhantes. Como se sabe, um histograma é um gráfico de distribuição, que na abcissa colocam-se determinados intervalos de valores dos resultados obtidos, e nas ordenadas, as frequências com que esses intervalos aparecem. A planilha Excel disponibiliza essa opção em “HISTOGRAMA”.

A figura 1 mostra um histograma obtido com todos os volumes de titulação das replicatas retirados da tabela 3.

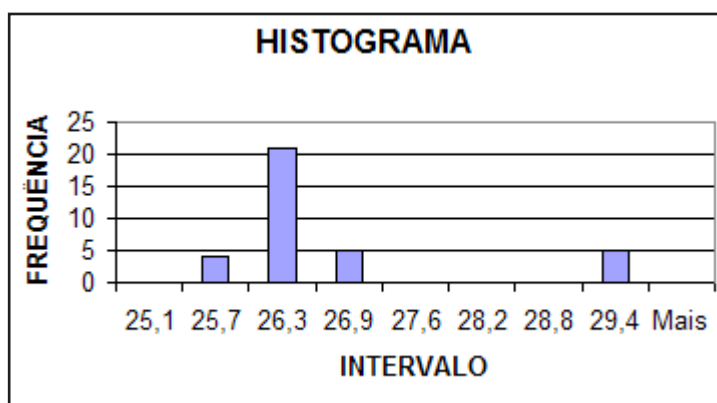


Figura 1. Histograma dos volumes de titulação de todas as replicatas.

A figura 1 mostra que as três primeiras colunas indicam uma gaussiana quase perfeita, sugerindo uma distribuição normal para esses intervalos de valores. A última coluna, que corresponde aos volumes da titulação com pH 13, parece não pertencer a mesma distribuição normal dos outros intervalos. Uma visão melhor do problema pode ser obtida num teste simples de normalidade colocando-se em papel estatístico a frequência acumulada em função dos intervalos dos valores.

A figura 2 mostra a distribuição acumulativa de todos os resultados obtidos na titulação.

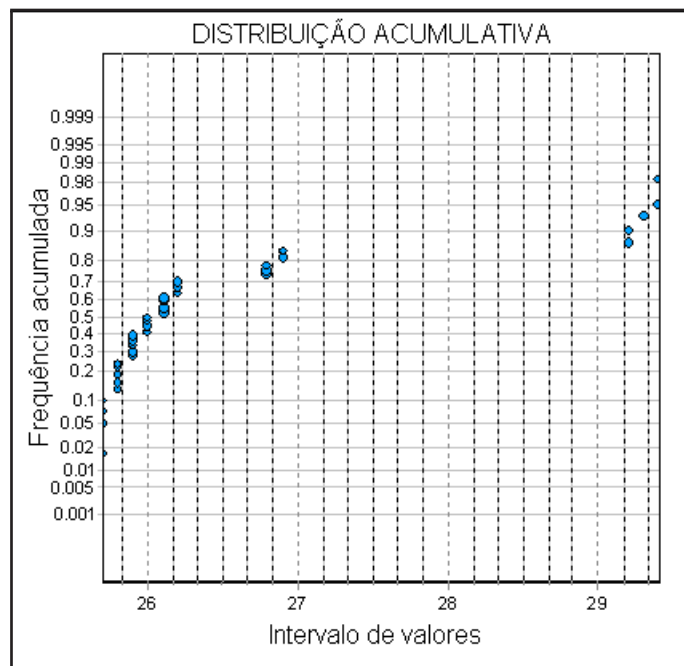


Figura 2. Distribuição acumulativa de todos os resultados obtidos na titulação.

Numa distribuição normal perfeita os dados ficam alinhados na diagonal do gráfico a partir da origem. Observando mais atentamente a figura 2, vê-se que não só o último intervalo (29,4), mas o intervalo de 26,9 encontra-se desalinhado, sugerindo que este intervalo também não pertence à distribuição normal em relação aos outros valores. A figura 3 é outro gráfico de distribuição acumulativa obtido retirando-se os dois últimos valores do intervalo.

Observando a figura 3, vê-se que agora os pontos correspondentes aos pHs 3, 4, 5, 7 e 11 encontram-se alinhados, mostrando que esses pontos pertencem a uma distribuição normal. Uma confirmação desse fato pode ser conseguida se usarmos testes de rejeição simples como o de Dixon e o de Grubbs e testes de rejeição baseados na normalidade, como o de Komogorov-Smirnov e os testes de assimetria (“*skewness*”) e de curtose da curva. A base da aplicação desses testes encontram-se no anexo1. O programa HISTO (Radecki *and* Trinkl, 1998) utiliza simultaneamente todos esses testes descritos e elimina de uma só vez os dados considerados rejeitados (“*outliers*”). Baseado nesse procedimento fez-se uma corrida no programa com todos os volumes correspondentes aos diversos pHs estudados solicitando que fossem rejeitados com um nível de 95 %, os valores considerados “*outliers*”.

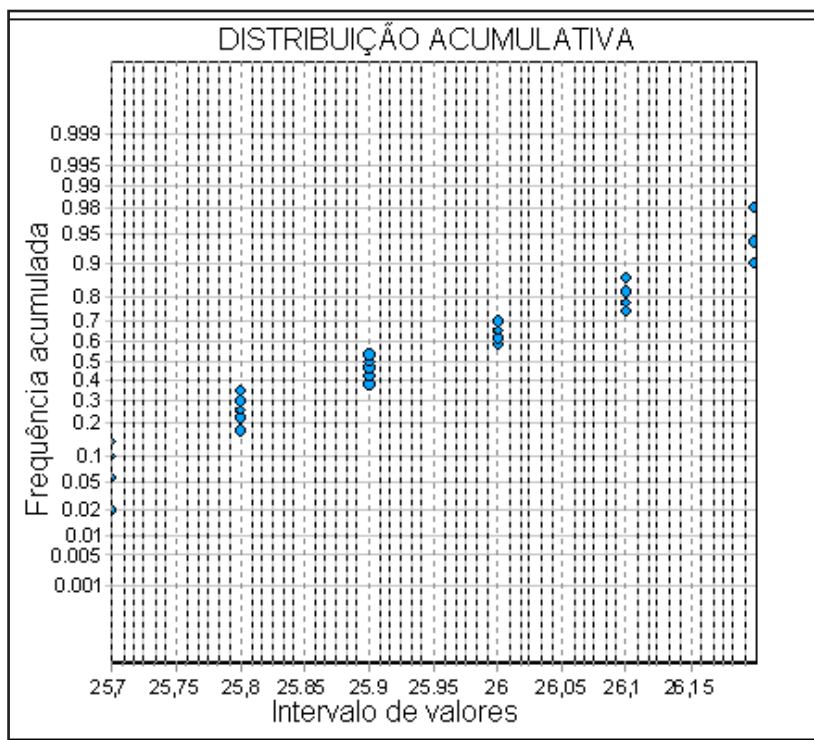


Figura 3. Distribuição acumulativa com retirada dos valores correspondentes ao pH 12 e 13.

A tabela 4 mostra que os valores compreendidos entre 26,8 e 29,4 foram rejeitados. Observa-se que esses mesmos valores são aqueles que “visualmente” foram rejeitados quando se estudou o histograma da figura 1 e o gráfico de função acumulativa apresentado na figura 2, indicando que a retirada dos “outliers” baseada na distribuição acumulativa foi eficiente.

Tabela 4. Lista dos valores de titulação rejeitados pelo programa HISTO.

Results from Mainframe Outliertest	
Values	Rejected By
26,8	Dixon[0,21] Grubbs[0,21] Skewness[0,21]
26,8	Dixon[0,22] Grubbs[0,22] Skewness[0,22]
26,8	Skewness[0,23]
26,9	Skewness[0,24]
26,9	Skewness[0,25]
29,2	Dixon[0,26] Grubbs[0,26] Skewness[0,26]
29,2	Dixon[0,27] Grubbs[0,27] Skewness[0,27]
29,3	Grubbs[0,28] Skewness[0,28]
29,4	Skewness[0,29]
29,4	Skewness[0,30]

3.3. Teste de precisão F-Teste

Um F-teste é utilizado para comparar as precisões entre dois métodos. Esse teste pode ser feito para verificar se um método é mais preciso do que um outro considerado padrão ou para verificar se os métodos diferem significativamente entre si. No primeiro caso temos que procurar o valor crítico numa distribuição no formato monocaudal e no segundo caso numa distribuição no formato bicaudal. No nosso caso, comparamos cada método com o método padrão e por isso retiramos o valor crítico numa distribuição no formato monocaudal (Miller, 1993).

No F-teste são comparadas as variâncias, a fim de comprovar se existe diferença significativa entre os métodos que estão sendo testados. Todas as comparações foram efetuadas entre o método padrão e os métodos específicos.

O F-teste considera a relação entre as duas variâncias amostrais, ou seja, a relação entre os quadrados dos desvios-padrão, o que é expresso pela equação dada abaixo:

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad [\text{Eq. 1}]$$

Onde s_1 e s_2 são os desvios padrões do método testado e do método padrão.

Os valores de s_1^2 e s_2^2 são colocados na fórmula de modo que F seja sempre ≥ 1 , ou seja, será sempre a maior variância dividida pela menor.

A hipótese nula adotada é que as populações de onde as amostras são tomadas são normais, e que as variâncias populacionais são iguais, ou seja, não existe diferença significativa de precisão entre nenhum dos métodos empregados (vários pHs de precipitação) e o método que foi tomado como padrão (pH 8). Quanto mais a razão entre as variâncias se afasta de 1, maior são as diferenças entre as amostras. Se a hipótese nula é verdadeira, então a razão de variância deve ser próxima a 1.

As diferenças ocorrem porque a partir de 1 a variação é aleatória, de modo que o erro é apenas estatístico, mas se a diferença é muito grande, já não pode ser atribuído somente a esta causa. Se os valores calculados de F excedem um determinado valor crítico, então a hipótese nula é rejeitada. Este valor crítico de F depende do tamanho das duas amostras, do nível de significância e do tipo de teste realizado. Os valores do valor crítico para $P = 0,05$ estão na tabela de valores de F para diversos níveis de significância. O valor crítico de F é retirado da tabela levando em consideração os graus de liberdade do método padrão e do método testado. Em ambos os casos os graus de liberdade são calculados diminuindo 1 unidade do número de replicatas. Assim, no nosso caso, os graus de liberdade são 4. Para a extração do valor crítico numa tabela F, os graus de liberdade do denominador na equação 2 ficam na coluna mais a esquerda e os graus de liberdade do numerador ficam no topo. Nessas condições o valor crítico de F corresponde 6,288. Na tabela A1 do anexo 1 podemos observar os valores de F (Miller, 1993).

A tabela 5 mostra os valores calculados de F para cada método estudado.

Tabela 5. Valores críticos e calculados de F nas várias condições de análise.

Valores F	Método pH 3	Método pH 4	Método pH 5	Método pH 11	Método pH 12	Método pH 13
Calculados	1,6	1,7	2,5	1,7	1,7	2,0
Crítico	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4

A tabela 5 mostra que para todos os métodos os valores calculados foram menores que o valor crítico, 6,4, mostrando que, quanto à precisão, não há diferenças significativas entre os métodos e o método considerado padrão.

3.4. Teste de exatidão

A exatidão dos métodos foi avaliada mediante aplicação do teste t de *Student*. Nesse teste são testadas as diferenças entre as médias dos métodos (x_1) e a média de um método considerado padrão (x_2), levando em consideração os desvios padrões. A variância dos dois métodos pode ser combinada para produzir uma variância que vai fazer parte do teste t, como pode ser visto pela equação 2 (Miller, 1993).

$$S_c^2 = \{ (n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2 \} / (n_1 + n_2 - 2) \quad [\text{Eq. 2}]$$

Sendo S_c^2 a variância combinada e S_c o desvio padrão combinado.

Para o cálculo de t usamos a equação:

$$t = (X_1 - X_2) / (S_c (1/N_1 + 1/N_2)^{1/2}) \quad [\text{Eq. 3}]$$

Os graus de liberdade do sistema são determinados considerando que em cada método há n-1 graus de liberdade. Sabendo-se que o número de replicatas é igual a 5, temos 4 graus de liberdade por método, totalizando 8 graus de liberdade. Pela tabela A2, no anexo 1, para 8 graus de liberdade e um nível de confiança de 95% ($P = 0,05$), tem-se o valor crítico de $|t|$, da distribuição de *Student*, igual 2,31.

A tabela 6 mostra as variâncias combinadas, os desvios padrões combinados, os valores calculados e crítico de t.

Tabela 6. Parâmetros estatísticos e valores de t.

Métodos	S ² _c	S _c	t calculado	t crítico
pH 3	0,0065	0,0806	5,964	2,31
pH 4	0,0040	0,0632	5,814	2,31
pH 5	0,0035	0,0592	2,869	2,31
pH 11	0,0040	0,0632	1,341	2,31
pH 12	0,0040	0,0632	23,255	2,31
pH 13	0,0075	0,0866	57,155	2,31

Observando a tabela 6, podemos notar que somente a solução com pH 11 apresenta valor de t inferior ao valor crítico, significando que unicamente esse método não difere significativamente daquele considerado padrão (pH 8).

A tabela 7 mostra a exatidão dos métodos representados pelos erros de medições, isto é, a diferença entre a média de cada método e a média do método considerado padrão (pH 8). Assim, quanto maior o erro padrão, menor a exatidão. Podemos observar que as soluções com pHs mais básicos apresentam menores exatidões. O menor erro de medição foi com a solução em pH 11.

Tabela 7. Exatidão dos métodos estudados.

Métodos	Média	Erro de Medição	Erro percentual de Medição
pH 8	25,80	-----	-----
pH 3	26,14	0,34	+1,3
pH 4	26,06	0,26	+1,0
pH 5	25,92	0,12	+0,5
pH 11	25,74	-0,06	-0,2
pH 12	26,84	1,04	+4,0
pH 13	29,30	3,5	+13,0

4. Conclusões

Pelo F-teste podemos concluir que todos os métodos, apresentaram precisões que não são significativamente diferentes, se comparadas com o método considerado padrão. Esse resultado não é surpreendente porque a repetibilidade da titulação não depende do pH.

O t-teste mostrou que somente o método com precipitação com pH 11 não apresentou diferença significativa em relação à exatidão, comparado com o método padrão.

A menor exatidão foi obtida com o pH 13, mostrando que a precipitação da prata como AgOH concorre efetivamente com a precipitação do indicador na forma de Ag_2CrO_4 fazendo com que o volume gasto de titulante seja maior. A maior exatidão foi conseguida quando a precipitação da solução ocorreu em pH 11. Esse rendimento não foi surpresa, uma vez que esse pH encontra-se perto da faixa do considerado ideal: 6,5-10,5.

As exatidões nos pHs mais ácidos são elevadas evidenciando que a protonação dos íons CrO_4^- contribuem pouco para a não precipitação do indicador no ponto estequiométrico.

Para continuação deste trabalho recomenda-se uma pesquisa que leve em consideração a porcentagem de cloreto precipitado em função do pH. Para esse estudo será necessário expandir bastante a faixa de pH das soluções analisadas e com os resultados das concentrações de cloreto então construir uma curva onde será possível fazer a correção para a concentração de cloreto supostamente real. Esta correção poderá evitar a inconveniente adição de soluções para ajuste de pH (HNO_3 ou NaOH) nas soluções originais.

Anexo 1 (Tabelas e Descrição de Testes Estatísticos)

O teste de Dixon é usado para amostras pequenas, de no máximo 40 valores. Dependendo do número de valores (3 a 7; 8 a 12 e 13 a 40) há uma forma específica de cálculo. No caso mais simples, até 7 valores, a forma de cálculo é a seguinte:

$$Q = |\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}| / (\text{maior valor} - \text{menor valor}) \quad [\text{Eq A1}]$$

O valor de Q assim obtido é comparado com um valor crítico retirado de uma tabela própria desse teste. Se o valor de Q for maior que o valor crítico o valor suspeito é retirado.

O teste de Grubbs normalmente é utilizado para amostras acima de 40 valores. Na sua forma mais simples testa se o desvio padronizado calculado é maior que um valor crítico retirado de tabela. O valor do desvio padronizado é obtido pela diminuição da média do valor suspeito e divisão dessa diferença pelo desvio padrão, conforme mostra a fórmula.

$$G_{1=} = |X_{\text{med}} - X_i| / S \quad [\text{Eq A2}]$$

O teste de normalidade de Komolgorov-Smirnov está baseado nos valores obtidos das frequências numa distribuição normal. As diferenças dos valores são padronizadas, como aquelas calculadas no teste de Grubbs, e as frequências são calculadas. A diferença entre a frequência obtida de valores padronizados numa distribuição teórica Normal e aquelas obtidas dos valores em estudo são comparadas por um valor crítico tabelado. Se a diferença for maior que o valor crítico, então aquele valor não pertence a distribuição normal.

O teste de assimetria é obtido calculando o valor da assimetria (“*skewness*”) e comparando com o valor crítico. O mesmo se passa com a curtose. As equações A3 e A4 mostram como se calculam a assimetria e a curtose:

$$\text{Assimetria} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^3}{(N - 1) s^3} \quad [\text{Eq A3}]$$

Onde N é o número de valores, Y_i representa os valores, \bar{Y} a média e S o desvio padrão.

$$\text{Curtose} = \frac{\sum (X - \mu)^4}{N \sigma^4} \quad [\text{Eq A4}]$$

Onde N é o número de valores, X representa um valor individual, μ a média e σ o desvio padrão.

Tabela A1: Valores críticos de F para um F-teste monocaudal (P=0,05).

		GRAUS DE LIBERDADE									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
GRAUS DE LIBERDADE	1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242
	2	18.5	19	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4
	3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6	5.96
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.1	4.06
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.5	3.44	3.39	3.35
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
	10	4.96	4.1	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98

Tabela A2: Valores críticos de t para um t-teste bicaudal (P=0,05).

Número de graus de liberdade	Nível de Significância 95 % (0,05)
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,36
8	2,31
9	2,26
10	2,23

Referências

- Aleséev, V. (1981). *Análise Quantitativa*. Lisboa: Lopes da Silva.
- Funasa - Fundação Nacional de Saúde (2006). Manual Prático de Análise da Água. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/Web%20Funasa/pub/pdf/Mnl%20analise%20agua.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2010.
- Gaines, T.P., Paker, M.B., Gascho, G.J. (1984). Automated determination of chlorides in soil and plant tissue by sodium nitrate extraction. *Agronomy Journal, Madison*, v. 76, n.3, p. 371-374.
- Miller, J.C. Miller, J.N. (1993). *Statistics for Analytical Chemistry*. Edit: Ellis Horwood PTR Prentice Hall.
- Ohlweiler, Otto Alcides (1974). *Química analítica quantitativa*. Brasília: Técnica Científica.
- Radecki, Z; Trinkl, A. (1998). HISTO PROGRAM; Chemistry Unit, International Atomic Agency, Vienna.
- Skoog, D.A., West D. N. (1976). *Fundamentos de Química Analítica*. Barcelona: Holt, Rinehart e Winston.
- Universidade Presbiteriana Mackenzie (2004). Laboratório de Química Analítica Quantitativa. Disponível em: http://meusitem.mackenzie.com.br/nbonetto/disciplinas/apostila_laboratório_química_analítica_qauntitativa.pdf. Acessado em 19 de julho de 2010.