

Aplicação do método potenciométrico à determinação do ponto de equivalência no doseamento iodométrico do ião cobre (II)

Renato Gonçalves de Oliveira Lourenço ^a

PLANO

— RESUMO

I — INTRODUÇÃO

1. Fundamento do método potenciométrico
2. Vantagens do método potenciométrico
3. Fundamentos
 - 3.1. da titulação potenciométrica do tiosulfato de sódio
 - 3.2. da titulação potenciométrica do ião cobre (II)

II — EXECUÇÃO

1. Material
2. Reagentes
3. Técnicas
 - 3.1. Determinação do título redox da solução de tiosulfato de sódio
 - 3.1.1. Preparação da amostra
 - 3.1.2. Titulação
 - 3.1.3. Tratamento de resultados
 - 3.1.4. Exemplo
 - 3.2. Determinação potenciométrica do ião cobre (II)
 - 3.2.1. Preparação da amostra
 - 3.2.2. Titulação
 - 3.2.3. Tratamento de resultados
 - 3.2.4. Exemplo

4. Conclusões

APÊNDICE A — Preparação de soluções

APÊNDICE B — “A instabilidade do P.E. e a sua relação com a concentração em iodetos e nitritos no titulado”

APÊNDICE C — Notas várias.

RESUMO

É apresentado um método passível de ser executado numa aula da disciplina de Química Analítica do 11.º ano de escolaridade. Tem um duplo objectivo: aplicação do método potenciométrico a um caso concreto e melhoria da técnica tradicional por eliminação do indicador.

I — INTRODUÇÃO

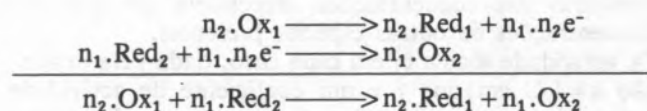
1. Fundamento do método potenciométrico

Uma titulação redox pode ser seguida por potenciometria medindo a variação da F.E.M. da semi-pilha formada pelo par redox conjugado presente no sistema,

com um eléctrodo de referência (por ex. o eléctrodo de calomelanos saturado) e um eléctrodo indicador inerte (por ex. o eléctrodo de platina).

A propriedade da solução que é medida é a razão [forma oxidada]/[forma reduzida], razão essa que varia ao longo da titulação.

Teoricamente, o potencial da semi-pilha em que intervêm a solução a titular pode ser calculado, no caso de uma reacção genérica



na qual se titula uma solução de Red₂ com outra de Ox₁. Podemos considerar no geral três fases na variação da F.E.M. do sistema, descritas por três expressões diferentes:

No início da titulação possuímos no titulado a espécie Red₂ em grande concentração, podendo também existir uma pequena quantidade da forma Ox₂. O potencial do semi-elemento é dado pela equação:

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,0591}{n_2} \cdot \text{Log } [\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]$$

(NOTA: Ox = forma oxidada e Red = forma reduzida)

À medida que se adiciona ao sistema a espécie Ox₁, o seu único efeito será aumentar a razão [Ox₂]/[Red₂], uma vez que reagirá com Red₂ presente em excesso, originando como produtos Ox₂ e Red₁. O potencial será pois definido pela mesma expressão, uma vez que não existe o par Ox₁/Red₁, porque Ox₁ é imediatamente consumido.

No P.E. temos presentes, por definição, quantidades equivalentes de Ox₁ e de Red₂; como consequência existem as quatro espécies e o potencial redox será dado pela soma dos potenciais individuais de cada um dos pares:

$$E_{\text{P.E.}} = E_1 + E_2 = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0,0591}{n_1 + n_2} \cdot \text{Log } \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$$

^a Ex-aluno da Escola Secundária da Rainha Dona Leonor; Actual aluno da Faculdade de Farmácia da Universidade Clássica de Lisboa, Av. D. Diogo da Cunha, n.º 20, 3.º C, Esq. Sul, Alvalade, 1700 Lisboa, Telef. 80 58 95.

Como, nesse ponto $[Ox_1]/[Red_2] = [Ox_2]/[Red_1]$, vem:

$$\frac{[Ox_1] \cdot [Ox_2]}{[Red_1] \cdot [Red_2]} = 1$$

portanto

$$E_{P.E.} = \frac{n_1 \cdot E_1^\circ + n_2 \cdot E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

Depois de ultrapassado o P.E. passam a existir no titulado grandes concentrações de Red_1 e Ox_2 a par com uma pequena quantidade de Ox_1 . A F.E.M. da semi-pilha depende pois da razão $[Ox_1]/[Red_1]$ do seguinte modo:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,0591}{n_1} \cdot \text{Log } [Ox_1]/[Red_1]$$

Isto de um ponto de vista puramente teórico; na realidade os resultados obtidos raramente são sobreponíveis aos valores calculados, uma vez que, correctamente, as expressões que definem o potencial de semi-pilha do sistema são referidas às actividades iónicas que, ao contrário das concentrações, dependem do tipo das concentrações de outras espécies presentes.

(A actividade iónica é, em cada caso, dada pela expressão $a = f \cdot C$ em que f é um coeficiente de actividade cujo valor oscila entre 0 e 1 e que em cada caso é característico da espécie iónica considerada, variando o seu valor com a concentração dessa espécie; para as soluções ideais $f = 1$).

2. Vantagens do método potenciométrico

O método potenciométrico apresenta, para além do elevado interesse didáctico como introdução e aplicação da técnica potenciométrica, o que constitui um dos objectivos deste trabalho, um grande mérito em relação ao processo titulimétrico tradicional, uma vez que suprime a incerteza do instante em que a amostra muda efectivamente de cor. Como consequência imediata deste facto, os resultados tornam-se independentes de uma série de factores como sejam, por exemplo, a acuidade visual do operador, as condições de iluminação, etc.

Outra causa de erro no caso particular da titulação iodométrica do ião cobre (II) é, segundo VOGEL, o facto de algum iodo elementar se encontrar parcialmente adsorvido à superfície do precipitado de iodeto de cobre (I), o que origina, no processo tradicional, erros da ordem dos 3% por defeito no doseamento. Isto é devido ao facto de esse iodo adsorvido não se encontrar à disposição do amido para formar o complexo corado característico, terminando o ensaio antes do esgotamento total do iodo oxidado. O método potenciométrico permite reduzir o valor deste erro uma vez que, e sendo o titulante adicionado em grande excesso, uma parte significativa desse iodo será desadsorvido, interferindo deste modo na determinação do P.E.

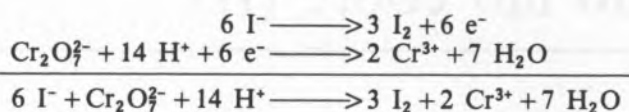
3. Fundamentos

3.1. da titulação potenciométrica do tiosulfato de sódio

O processo fundamenta-se no facto de ocorrer, em

meio ácido, uma oxidação quantitativa do ião iodeto a iodo elementar na presença de oxidantes enérgicos, como por exemplo o dicromato de potássio. Esta oxidação permite pois, por um processo indirecto, a fixação do título redox das soluções de tiosulfato de sódio a partir de soluções padrão de um oxidante primário como o é o dicromato de potássio.

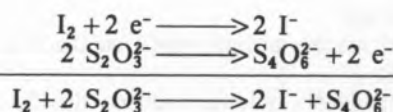
As transformações envolvidas no processo são as seguintes:



ou, na forma molecular:



e:



ou seja:



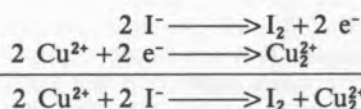
Da associação das equações anteriores resulta a equivalência em que se baseia o doseamento:

$$\frac{Cr_2O_7^{2-}}{6} < > \frac{I_2}{2} < > S_2O_3^{2-}$$

É necessário efectuar a reacção em atmosfera inerte (neste caso de CO_2) uma vez que o iodeto de hidrogénio (proveniente do excesso de iodeto e de ácido) sofre oxidação rápida pelo oxigénio atmosférico, o que originaria erros por excesso. A atmosfera inerte é criada juntando ao meio ácido um pouco de bicarbonato de sódio (ver II-3.1.1.).

3.2. da titulação potenciométrica do ião cobre (II)

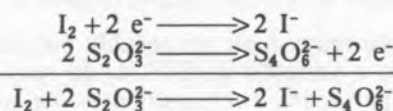
Em presença de um excesso de iões iodeto, os sais solúveis de cobre (II) são reduzidos, originando uma quantidade estequiométrica de iodo livre. Este iodo é, à semelhança do descrito para o processo anterior, titulado com uma solução titulada de tiosulfato de sódio. O método é descrito pelas seguintes equações:



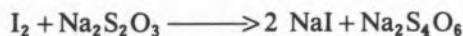
ou seja:



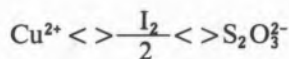
e:



ou:



O método permite agora determinar o título de normalidade redox da solução de sulfato de cobre (II) por via indirecta. Esse título pode ser calculado a partir da relação:



O iodo elementar formado é relativamente pouco solúvel em água (0,335 g/dm³ a 25° C). Por cálculo aproximado, a quantidade de iodo oxidado por 20,0 cm³ de uma solução 0,1 N de sulfato de cobre (II) é de 0,254 g/140 cm³ (1,81 g/dm³).

Conclui-se, portanto, ser impossível manter em solução essa quantidade de iodo.

No entanto, utilizando um grande excesso de iodeto de potássio, o problema pode ser ultrapassado, devido ao aumento de solubilidade do iodo nestas condições.

Este aspecto assume uma importância determinante nos resultados dos ensaios e será por essa mesma razão abordado com maior profundidade no Apêndice B.

II — EXECUÇÃO

1. Material

- Medidor de pH Metrohm (Metrohm 620 pH meter)
- Electrodo combinado ouro-platina Metrohm (ref. 6.0401.100)
- Agitador electromagnético
- Bureta de 50 cm³, suporte e pinça
- Balões Erlenmeyer de 250 cm³ (boca larga)

2. Reagentes

- Solução de sulfato de cobre (II) aprox. 0,1 N (redox)
- Solução padrão de dicromato de potássio 0,10 N (redox)
- Solução de tiosulfato de sódio aprox. 0,1 N (redox)
- Solução de iodeto de potássio a 20% (p/v)
- Solução de ácido sulfúrico aprox. 2 N (alcalimétrico)
- Bicarbonato de sódio sólido (puríssimo)
- Solução padrão para aferição do ponto E = +250 mV

3. Técnicas

3.1. Determinação potenciométrica do título redox da solução de tiosulfato de sódio

3.1.1. Preparação da amostra

Deitar no Erlenmeyer 20 cm³ de solução de iodeto de potássio a 20% (p/v), juntar 30 cm³ de ácido sulfúrico 2 N. Tapar com um vidro de relógio e adicionar 1 g de bicarbonato de sódio sólido. Aguardar que cesse a libertação gasosa e pipetar 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N. Adicionar 100 cm³ de água destilada e agitar a mistura com o agitador electromagnético.

3.1.2. Titulação

Calibrar o aparelho para o valor de potencial E = +250 mV com a solução indicada. Lavar o electrodo com água destilada e mergulhá-lo na mistura

sob agitação. Anotar o valor inicial do potencial da solução.

Adicionar então na bureta volumes de 2 ou 3 cm³ da solução de tiosulfato de sódio, anotando os novos valores da F.E.M. da célula.

Continuar a adição do mesmo modo até que o volume de titulante adicionado diste de 1 cm³ do volume correspondente ao P.E. esperado. A partir deste momento adicionar o titulante em porções de 0,2 cm³, registando as leituras do potenciômetro após cada adição.

Prosseguir as adições até que o P.E. seja ultrapassado de 1 cm³. A partir desse momento continuar a adição de 2 ou 3 cm³ de titulante até ser atingido um volume duplo do volume correspondente ao P.E. esperado.

3.1.3 Tratamento de resultados

Os resultados obtidos sob a forma de pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" são utilizados para traçar um gráfico da curva de titulação e o seu ponto de inflexão determinado quer por via gráfica (processo das tangentes), quer por via matemática (1.ª e 2.ª derivadas). Este ponto de inflexão tem por coordenadas o valor do potencial no P.E. e o valor do volume do titulante correspondente a esse ponto.

A expressão que relaciona o volume de titulante no P.E. com o título redox desse mesmo titulante (tiosulfato de sódio), é a seguinte:

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2/V$$

na qual V = volume de tiosulfato de sódio gasto para titular o iodo libertado por 20,0 cm³ de solução 0,10 N de dicromato de potássio.

3.1.4. Exemplo

V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)
0,0	350	16,2	310	18,0	165
2,0	350	16,4	310	20,0	155
4,0	350	16,6	300	22,0	150
6,0	345	16,8	300	24,0	140
8,0	340	17,0	285	26,0	140
10,0	340	17,2	190	28,0	140
12,0	330	17,4	180	30,0	135
14,0	325	17,6	170	40,0	130
16,0	315	17,8	170		

TABELA 1

Pares "volume de titulante/F.E.M. da célula" para a titulação de 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N com tiosulfato de sódio, nas condições experimentais

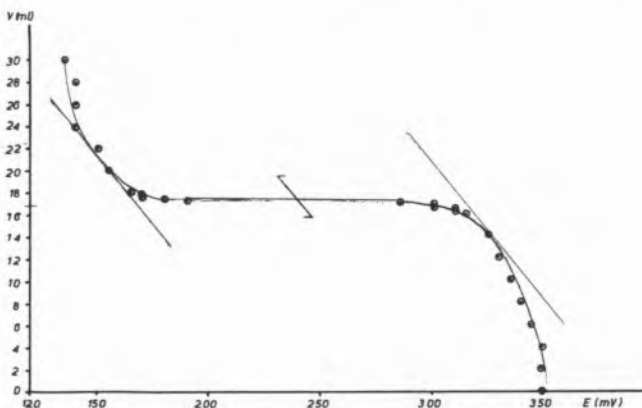


FIGURA 1

Curva de titulação de 20,0 cm³ de dicromato de potássio 0,10 N com tiosulfato de sódio, nas condições experimentais

O ponto de equivalência foi calculado graficamente recorrendo ao processo das tangentes (método aproximado) e corresponde a um volume de 17,1 cm³ de solução titulante de tiosulfato de sódio. Este valor permite atribuir um título de 0,12 N à solução de tiosulfato.

3.2. Determinação potenciométrica do ião cobre (II)

3.2.1. Preparação da amostra

Pipetar para o Erlenmeyer 20,0 cm³ da solução de sulfato de cobre (II). Ligar o agitador e juntar 20 cm³ de solução de iodeto de potássio a 20% (p/v), seguidos de 100 cm³ de água destilada.

3.2.2. Titulação

Após calibrar o aparelho, mergulhar o eléctrodo na mistura em agitação e adicionar da bureta volumes da solução já titulada de tiosulfato de sódio (ver II-3.1.2.).

3.2.3. Tratamento de resultados

Os pares “volume de titulante/F.E.M. da célula” obtidos são sujeitos ao mesmo tratamento dos valores obtidos em II-3.1.2. (ver II-3.1.3.).

A relação entre o volume de titulante gasto até ao P.E. e a concentração da solução de sulfato de cobre (II) titulada é a seguinte:

$$\text{CuSO}_4 = x \cdot V / 20$$

na qual x=título da normalidade redox da solução de tiosulfato de sódio titulante (determinado em II-3.1.3.), e V=volume desse titulante.

A relação entre o volume V e a massa de sulfato de cobre (II) puro presente na amostra (expressa em massa de sal anidro) é:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{N} = 0,24968 \cdot x \text{ g de CuSO}_4$$

(x=título redox do tiosulfato utilizado).

3.2.4. Exemplo

TABELA 2

Pares “volume de titulante/F.E.M. da célula” para a titulação de 20,0 cm³ de sulfato de cobre (II) com tiosulfato de sódio 0,12 N, nas condições experimentais

V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)	V(cm ³)	E(mV)
0,0	370	16,2	325	18,0	180
2,0	370	16,4	320	20,0	180
4,0	365	16,6	315	22,0	170
6,0	360	16,8	300	24,0	170
8,0	360	17,0	365	26,0	170
10,0	355	17,2	190	23,0	170
12,0	350	17,4	190	30,0	170
14,0	340	17,6	185		
16,0	330	17,8	185		

O ponto de equivalência foi determinado graficamente recorrendo ao processo das tangentes (método aproximado) e corresponde a um volume de 17,0 cm³ de solução titulante, o que permite definir para a solução de sulfato de cobre (II) um título de 0,102 N.

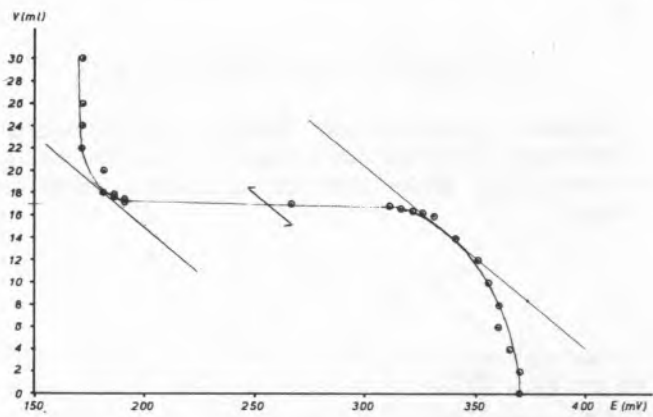


FIGURA 2
Curva de titulação de 20,0 cm³ de sulfato de cobre (II) com tiosulfato de sódio 0,12 N, nas condições experimentais

4. Conclusões

— O título da normalidade redox determinado para a solução de tiosulfato de sódio foi, quer pelo método tradicional, quer pelo método potenciométrico, de 0,12 N, razão pela qual se pode considerar ser a exactidão do método ensaiado satisfatória para o fim em vista. Para além do mais, o método potenciométrico utilizado na padronização da solução de tiosulfato de sódio mostrou-se reproduzível ao longo dos ensaios efectuados.

— O método de titulação potenciométrica do ião cobre (II) por iodometria foi comparado com duas outras formas de doseamento do referido ião e que foram o método iodométrico tradicional e um método gravimétrico no qual se doseia o ião cobre (II) sob a forma de tiocianato de cobre (I), segundo a técnica descrita por VOGEL. Os resultados são apresentados na Tabela 3:

TABELA 3
Comparação entre o método potenciométrico e os métodos iodométrico tradicional e gravimétrico

Método	Título Redox (CuSO ₄)	Massa de Cobre	Erro Relativo *
Potenciometria	0,102 N	6,4817 g/dm ³	+ 0,99%
Iodometria	0,099 N	6,2910 g/dm ³	- 1,98%
Gravimetria	0,101 N	6,4181 g/dm ³	0,0%

* O erro relativo é calculado em relação ao resultado gravimétrico, tomado para referência, por ter sido considerado o mais rigoroso

O método apresentou pois uma exactidão apreciável e, ao longo dos ensaios efectuados, revelou-se igualmente reproduzível. Dado o rigor com que actualmente se determina o P.E. de uma titulação potenciométrica é discutível tomar como mais rigoroso o resultado do ensaio gravimétrico. Com efeito, por mais insolúvel que seja o precipitado formado há sempre a possibilidade de perdas de matéria dissolvida nas águas-mães e nas águas de lavagem do precipitado. Considerando o ensaio potenciométrico como o mais rigoroso poderia concluir-se que o erro do ensaio volumétrico tradicional era ainda maior do que o apresentado na Tabela 3: isto é, esse erro seria de 2,94%, valor concordante com o apresentado por VOGEL (ver I-2.).

Visto isto, pensamos que o método potenciométrico de doseamento do ião cobre (II) por iodometria satisfaz os requisitos necessários para que seja considerado como uma melhoria sensível em relação ao método volumétrico tradicional. Temos ainda a reforçar esta opinião o facto de terem sido alcançados óptimos resultados do ponto de vista pedagógico nas aulas em que foi apresentado.

Como mera curiosidade podemos referir que obtivemos um grau de pureza de 101,84% para o sulfato de cobre (II) Merck, P.A., o que não é de todo estranho, visto tratar-se do sal penta hidratado.

Apêndice A — Preparação de soluções

— Solução de dicromato de potássio, 0,1 N (redox): dissolver em água destilada 4,9035 g do sal P.A. seco, em balão volumétrico de 1 dm³.

— Solução de sulfato de cobre (II), 0,1 N (redox): dissolver em balão volumétrico de 1 dm³, 24,969 g do sal penta hidratado P.A. e 1 cm³ de ácido acético glacial (d=1,15).

— Solução de tiosulfato de sódio aprox. 0,1 N (redox): dissolver em água destilada recentemente fervida e arrefecida ao abrigo do ar, 25 g do sal penta hidratado em balão volumétrico de 1 dm³; juntar 1 cm³ de clorofórmio como conservante e guardar em frasco de vidro escuro, ao abrigo da luz. Deve aguardar 4 a 5 dias antes de determinar o seu título.

— Solução de iodeto de potássio a 20% (p/v): pesar 20 g do sal puríssimo e dissolvê-lo em 100 cm³ de água destilada.

— Solução de ácido sulfúrico aprox. 2 N (alcalimétrico): diluir 50,5 cm³ (100 g) do ácido P.A. de 98%, d=1,84 a 1 dm³ com água destilada, em balão volumétrico.

— Solução padrão para aferição do ponto E = +250 mV: dissolver conjuntamente em 100 cm³ de água destilada, 3,2925 g de hexacianoferrato (II) de potássio e 3,6835 g de hexacianoferrato (III) de potássio (P.A.). Mantém-se indefinidamente.

Apêndice B — “A instabilidade no P.E. e sua relação com a concentração em iodeto e nitrito no titulado”

A obtenção de um P.E. estável revelou-se desde cedo neste trabalho em estreita relação com a concentração do meio titulado em iões iodeto. Assim, se essa concentração é suficiente, o iodo libertado pela reacção:



dissolve-se facilmente na solução contendo iodeto estabelecendo o equilíbrio.



que será deslocado no sentido inverso à medida que o iodo elementar da solução for sendo consumido na reacção com o tiosulfato:



No entanto, caso a concentração em ião iodeto não seja suficiente, poderão ocorrer dois fenómenos:

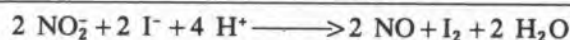
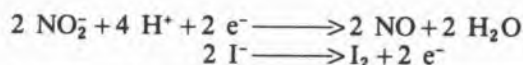
No caso de uma insuficiência ligeira em iodeto, ocorre de imediato a precipitação do iodo oxidado pouco

solúvel em água (0,335 g/dm³ a 25° C, ao passo que a quantidade oxidada corresponde a uma concentração de 1,81 g/dm³). Este facto acarreta duas consequências graves: por um lado, haverá certamente perdas de iodo por volatilização da sua solução aquosa saturada, uma vez que nestas condições a solução apresenta uma elevada tensão de vapor; por outro lado, o iodo precipitado terá tendência a dissolver-se com extrema lentidão na solução aquosa à medida que o iodo dissolvido for sendo reduzido no decorrer do ensaio, o que implica uma extrema instabilidade na obtenção do P.E.

A presença de um grande excesso de iodeto no titulado irá minimizar as perdas de iodo por volatilização, uma vez que a solução resultante possui menor tensão de vapor, e irá permitir a imediata disponibilidade do iodo elementar para a reacção com o tiosulfato de sódio.

A presença de vestígios de nitritos foi outro dos factores que se revelou desastroso na fixação do P.E. Concentrações ensaiadas de ião nitrito no titulado, da ordem de grandeza de 10⁻⁴ M, tornam já impossível a determinação rigorosa do P.E., provocando um lento mas contínuo aumento do valor do potencial (ou no caso do doseamento tradicional, um reaparecimento da cor azul do titulado). Segundo VOGEL, este fenómeno pode ser explicado da seguinte forma:

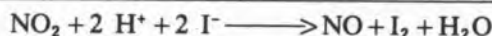
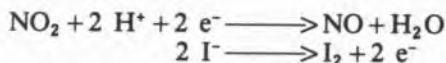
O ião nitrito é reduzido a monóxido de azoto pelo ião iodeto:



em seguida o monóxido de azoto formado é oxidado pelo oxigénio atmosférico, originando dióxido de azoto:



o dióxido de azoto formado e, por seu turno, reduzido pelo ião iodeto do meio formando novamente monóxido de azoto:



havendo a consequente formação de uma molécula de iodo livre por cada vez que cada molécula de dióxido de azoto completa o ciclo.

(Sobre a eliminação de nitritos ver Apêndice C).

Apêndice C — Notas várias

— O método potenciométrico só apresenta uma exactidão satisfatória para soluções de concentração da ordem de 10⁻¹ N (redox), razão pela qual a adição dos 100 cm³ de água referidos na técnica só deverá ser feita após a mistura dos reagentes (caso contrário a ordem da concentração do ião cobre (II) rondará 10⁻² N (redox) e a reacção não será completa).

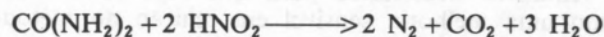
— A presença ou ausência de luz no decorrer da adição do reagente à amostra, conforme sugerido por VOGEL, não se mostrou factor determinante nos resultados obtidos; o tempo que medeia entre essa adição e o início da titulação, sugerido pelo mesmo autor, não

mostrou igualmente qualquer influência no resultado final do ensaio. Por outro lado, a presença de adsorventes do iodo (rolhas de cortiça ou borracha, por exemplo) conforme sugerido por ALEXÉEV, tende a fornecer resultados baixos por perdas de iodo.

— O eléctrodo redox deve permanecer mergulhado em ácido clorídrico aprox. 3 M, pelo menos 48 h antes do início do ensaio. Este tratamento tem por finalidade a eliminação de impurezas e precipitados da superfície do eléctrodo (por ex. enxofre, iodeto de cobre (I), etc.) e também a hidratação da ponte salina inerente ao próprio eléctrodo, permitindo as necessárias trocas iónicas.

— Os nitritos podem ser eliminados do material por tratamento com uma mistura cromossulfúrica, e das soluções (caso por ex. do doseamento de um minério ou de uma liga no qual a amostra é sujeita a um ataque com ácido nítrico concentrado) por ebulição com

1 a 2 g de ureia, que reage em meio ácido da seguinte forma:



Bibliografia

- (1) Vogel, A.I., "Quantitative inorganic analysis", 2nd ed., London, Longmans, 1955.
- (2) Vogel, A.I., et al., "Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis", 4th. ed., London, Longman scientific & technical, 1987.
- (3) Almeida, N.V., "Determinação volumétrica do cobre por iodometria", norma policopiada em uso na E.S.R.D.L.
- (4) Alexéev, V., "Análise quantitativa", 3.ª ed., Lisboa, Lopes da Silva, 1983.
- (5) Willard, H., et al., "Análise instrumental", 2.ª ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1979.
- (6) Treadwell, F.P. and Hall, W.T., "Química analítica, tomo II, Análisis quantitativo", 1.ª ed., Barcelona, Manuel Marin, 1949.
- (7) Charlot, G. et Bezier, D., "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale", 1 ère ed., Paris, Masson et Cie., 1945.
- (8) Kolthoff, I.M., et al., "Quantitative chemical analysis", London, Collier MacMillan Ltd., 4th ed., 1969.

COLABORE
COM A
SOCIEDADE

NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS