

**PROPOSTA DE ANÁLISES RÁPIDAS DE CALCÁRIOS DA  
REGIÃO DE PONTA GROSSA POR  
TERMOGRAVIMETRIA (TG), COMPARADAS COM AS  
TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICAS CLÁSSICAS**

**A PROPOSAL FOR A QUICK ANALYSES OF  
CALCAREOUS ROCKS OF THE REGION OF PONTA  
GROSSA BY MEANS OF THERMOGRAVIMETRY (TG), AS  
COMPARED WITH THE CLASSIC COMPLEXOMETRIC  
DETERMINATIONS**

EGON SCHNITZLER<sup>1</sup>  
WILSON COSTA<sup>1</sup>  
MARCO AURÉLIO CARVALHO FILHO<sup>1</sup>  
MASSAO IONASHIRO<sup>2</sup>

1 Professor do Departamento de Química da  
UEPG

2 Professor do Instituto de Química da UNESP

**RESUMO**

A termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) são técnicas instrumentais grandemente empregadas e apropriadas para a determinação de cálcio e magnésio em rochas calcárias e dolomíticas. Estas técnicas foram usadas e comparadas com as determinações complexométricas clássicas com EDTA.

Palavras-chave: calcários, dolomitas, termogravimetria, complexometria

## 1. Introdução

Inúmeros trabalhos têm sido efetuados com os métodos clássicos de titulações complexométricas para determinações de cálcio e magnésio em diferentes amostras como: solos [1; 2], plantas [3], alimentos [4], água [5; 6; 7], leite [8], ligas metálicas [9], entre outros. Também são bastante numerosos os trabalhos destas determinações em rochas calcárias (calcários e dolomitas) [8; 10; 11; 12], cuja principal finalidade é o controle de qualidade destes compostos conforme as suas aplicações.

Os calcários são rochas formadas essencialmente por carbonatos de cálcio e de magnésio em diferentes proporções, os quais podem conter ainda, alguma umidade, matéria orgânica, sílica e alguns óxidos de ferro, alumínio e manganês. Trata-se de rochas destinadas à fabricação de cimentos, vidro, cal, carbonato de cálcio, barrilha, siderurgia, e para finalidades agrícolas.

Segundo dados fornecidos pela Secretaria de Agricultura deste Estado, em 1998, a produção de calcário no Brasil foi de dezesseis milhões e cem mil toneladas, sendo que o Estado do Paraná contribuiu com dois milhões quinhentos e trinta e duas mil toneladas, isto é, 15,73 % da produção brasileira. Segundo dados fornecidos pelas empresas das regiões de Castro e Ponta Grossa, estas regiões, produziram aproximadamente, um milhão e trezentas mil toneladas de calcário, o que corresponde a aproximadamente 50 % do calcário produzido pelo Estado do Paraná. Portanto, pode-se avaliar a importância do seu controle analítico.

Neste estudo, consideraremos a análise clássica de determinação do teor de cálcio e magnésio por titulação complexométrica com EDTA; e também a utilização de um método instrumental através das curvas termoanalíticas (TG, DTG e DTA). A termogravimetria (TG), técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e termogravimetria derivada (DTG), técnica que fornece a derivada primeira da curva TG, em função do tempo ou da temperatura. Estas técnicas permitem realizar cálculos capazes de determinar os teores de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , uma vez que na literatura [16 - 19] já são descritos estes procedimentos, e as temperaturas de decomposição são bem definidas para cada uma. A primeira decomposição é do carbonato de magnésio e a segunda é do carbonato de cálcio. A análise térmica diferencial (DTA) fornece picos característicos com cada decomposição, os quais ocorrem em temperaturas iguais às das curvas TG e DTG.

## **2. Parte experimental**

### **2.1. Método clássico**

#### Determinação dos Teores de Cálcio e Magnésio por Titulação Complexométrica com EDTA

Necessita-se dissolver a amostra com HCl 6 mol/L. e aquecer sobre uma tela de amianto a uma chama fraca do bico de Bunsen. Este processo é feito durante 15 minutos num béquer coberto com vidro de relógio. Após este tempo, retira-se o vidro de relógio, lava-se o mesmo com água destilada, recolhendo o líquido no próprio béquer, o qual será seco sobre uma chapa de aquecimento, cuidando-se para não haver calcinação. Após seco e frio, adiciona-se 2 mL de HCl 6 mol / L, 100 mL de água destilada. Aquece-se e ferve-se por 5 minutos.

Filtra-se por papel analítico, recolhendo o filtrado em balão aferido de 250 mL, lava-se duas vezes com solução 1 : 20 de HCl e duas vezes com água destilada, não usando mais que 100 mL de líquido de lavagem, no total. Completa-se o volume até 250 mL. Desta solução serão utilizadas alíquotas para a titulação complexométrica com EDTA, feitas em triplicata, em pH apropriado e na presença de indicadores metalocrômicos específicos: negro de eriocromo T ou murexida [6; 7; 13]. A média dos resultados obtidos fornece os teores de cálcio e magnésio na amostra, os quais podem ser expressos como porcentagem do metal (%Ca e %Mg), porcentagem de óxido (% CaO e % MgO) ou ainda, porcentagem de carbonato (% CaCO<sub>3</sub> e % MgCO<sub>3</sub>).

### **2.2. Métodos instrumentais**

#### Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento), enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura[16, 17].

A termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. Nesta

técnica, as perdas de massa observadas nas curvas TG são substituídas por picos que delimitam as áreas proporcionais às alterações de massa com o aquecimento (ou resfriamento) da amostra [14].

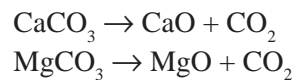
A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica através da qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [16, 19].

As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas simultaneamente com o emprego de um termoanalisador SDT 2960 (TA Instruments), capaz de operar da temperatura ambiente até 1500 °C.

Foram utilizadas as seguintes condições: massa da amostra em torno de 10 a 12 mg, razão de aquecimento de 20 °C/min, atmosfera dinâmica de CO<sub>2</sub> com fluxo de 98 mL / min. O suporte da amostra foi um cadinho de α-alumina, e da referência, um cadinho similar, vazio.

### 3. Resultados e Discussão

As reações de decomposição térmica para os respectivos carbonatos são:



Como as rochas calcárias da região de Ponta Grossa apresentam diferentes teores de cálcio e magnésio, através das técnicas utilizadas, pode-se determinar o teor de cada um destes metais com facilidade. Outros componentes que constituem estes calcários não foram determinados porque, comercialmente esses demonstram maior interesse.

Segundo dados da literatura [16, 17, 19], observa-se que os carbonatos de cálcio e de magnésio decompõem-se conforme as reações citadas anteriormente, porém em temperaturas diferentes, sendo a temperatura de decomposição do carbonato de magnésio menor que a do carbonato de cálcio. Assim, é possível por estequiometria, determinar os teores de cálcio e magnésio em termos de Ca ou Mg, CaO ou MgO, CaCO<sub>3</sub> ou

MgCO<sub>3</sub>.

A seguir, são mostradas as curvas TG e DTG (Figura 1) e DTA (Figura 2) da amostra “A”. As curvas TG e DTG (Figura 3) e DTA (Figura 4) da amostra “B”, sendo “A” e “B”, diferentes fornecedores. Os resultados calculados são verificados na Tabela 1, e comparados com aqueles da complexometria com EDTA apresentados na tabela 2

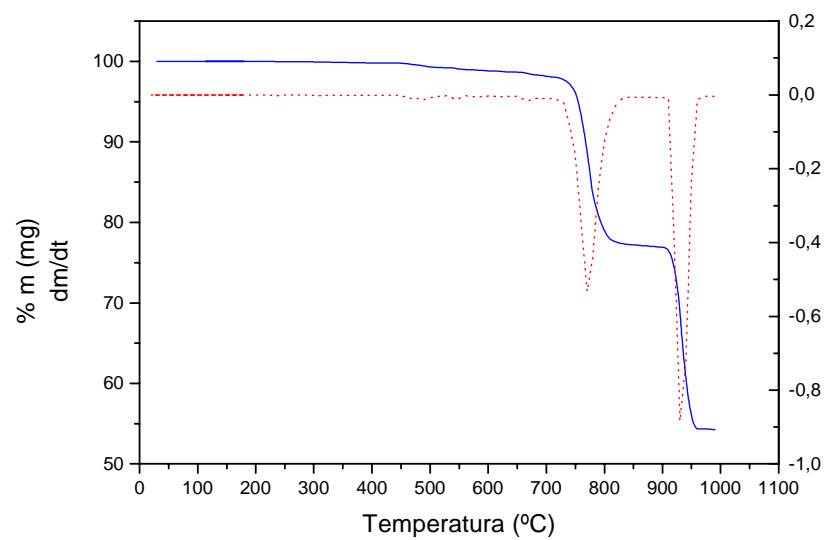


Figura 1 – Curvas TG e DTG da amostra “A” de calcário, obtida em atmosfera dinâmica de gás carbônico com fluxo de 98 mL / min, razão de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra = 11,568 mg, cadinho de  $\alpha$ -alumina

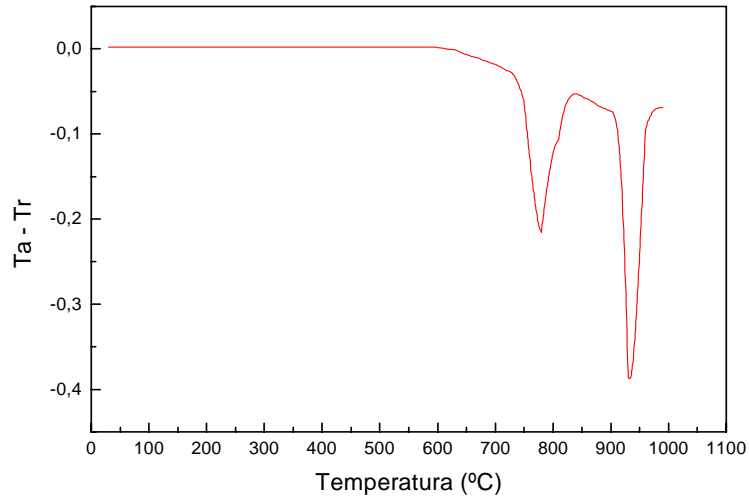


Figura 2 – Curva DTA da amostra “A” de calcário, obtida simultaneamente e nas mesmas condições da anterior

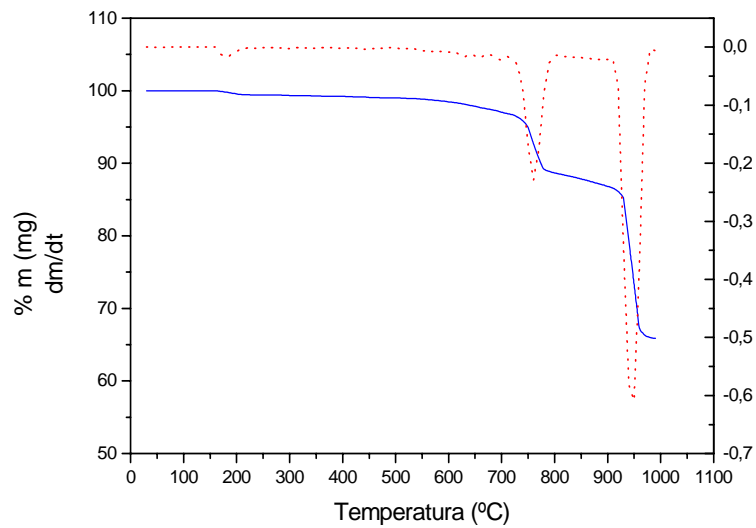


Figura 3: Curvas TG e DTG da amostra “B” de dolomita, obtida em atmosfera dinâmica de gás carbônico com fluxo de 98 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C / min, massa da amostra = 10,278 mg, cadinho de  $\alpha$ -alumina

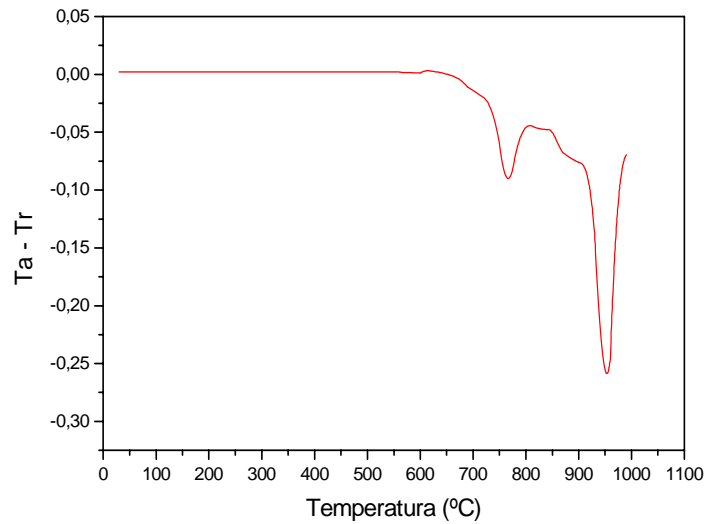


Figura 4 – Curva DTA da amostra “B” de dolomita, obtida simultaneamente e nas mesmas condições da anterior

Tabela 1 – Resultados obtidos através das curvas TG e DTG

Amostras	%Ca	%Mg	%CaO	%MgO	%CaCO <sub>3</sub>	%MgCO <sub>3</sub>
A	20,84	9,62	29,16	15,96	52,01	39,61
B	19,98	4,52	27,96	7,50	49,87	18,62

Tabela 2 – Resultados obtidos através da complexometria com EDTA

Amostras	%Ca	%Mg	%CaO	%MgO	%CaCO <sub>3</sub>	%MgCO <sub>3</sub>
A	21,20	9,35	29,66	15,51	52,90	38,50
B	19,36	4,70	27,09	7,79	48,32	19,35

#### 4. Conclusões

As análises feitas através da termogravimetria foram muito mais rápidas que as análises feitas através da complexometria com EDTA e com resultados semelhantes, o que evidencia a importância e facilidade do método instrumental.

Observou-se que a amostra A apresenta um teor mais elevado de carbonatos que a amostra B.

A amostra A é de um calcário dolomítico, enquanto que a amostra B é de um calcário magnesiano [15].

Observa-se através das curvas DTA de cada amostra (Figuras 2 e 4) os picos endotérmicos correspondentes com as perdas de massa verificadas nas curvas TG e DTG, ou seja, a primeira perda atribuída à decomposição do carbonato de magnésio com formação do óxido de magnésio e eliminação de gás carbônico e, a segunda perda devido à decomposição térmica do carbonato de cálcio com formação de óxido de cálcio e eliminação de gás carbônico.

Como se utilizou um método instrumental em atmosfera dinâmica de gás carbônico, as perdas de massa verificadas nas curvas TG e DTG, bem como os picos endotérmicos verificados nas curvas DTA ocorreram em temperaturas mais elevadas que aquelas descritas na literatura, quando em atmosfera dinâmica de ar sintético [19]. Os calcários analisados apresentam diferentes teores de carbonatos de cálcio e de magnésio (conforme Tabelas 1 e 2) e, sabendo-se que o carbonato de magnésio decompõe-se em temperatura inferior à de cálcio, e por estequiometria foi possível determinar tais teores.

Recebido para publicação em 06/00.

Aceito para publicação em 02/01.

#### ABSTRACT

Thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and thermal differential analysis (DTA), were found to be suitable instrumental techniques to determine the existence of magnesium and calcium in calcitic and dolomitic rocks.



These techniques were used and compared with the classic complexometric determinations with EDTA.

Key words: calcareous rocks, dolomites, thermogravimetry, complexometry

Endereço para contato: egons@uepg.br  
tel. Dep. de Química: (42) 220-3060/220-3062

#### Agradecimento

Os autores agradecem ao Instituto de Química de Araraquara - UNESP, especialmente ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pela permissão do uso dos equipamentos de análise térmica.

#### REFERÊNCIAS

- COTTE, J.; GIELFRICH, M.L. **Bull. Sci. Bretagne**, v.43, 1968, p.17.
- GARCIA, N.A. et al. **An. Esc. Sup. Agric. Luiz de Queiroz**, v.22, 1965, p.153.
- GROESKREUTZ, W. **Z. Anal. Chem.**, v.258, 1972, p.208.
- HADORN, H.; BEETSCHEN, W. **Mitt. Geb. Lebensmittelunters**, v.57, 1966, p.240.
- SZABO, B.J. **Bull. Mar. Sci.**, v.17, 1967, p.544.
- FLASCHKA, H.A. **EDTA Titrations**. London: Pergamon Press, 1964.
- SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H.A. **Complexometric Titrations**. Great Britain: Methuen & Co. Ltd., 1969.
- GIMENEZ, M.D.A. et al. **Analyst.**, v.13, 1988, p.633.
- TRONCA, A. **Rass. Chim.**, v.24, 1972, p.120.
- ROSENBERG, J. P. **Rev. Bras. Quím.**, v.57, 1964, p.343.

MUKERJEE, B.C. et al. **Indian. Ceram.**, v. 26, 1983, p.43.

PIPPI, E. M. **Cienc. Nat.**, v.4, 1982, p.67.

LOTT, P.F.; CHENG, K. L. **Chemist Analyst.**, v.46, n.2, 1957, p.30.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**. New York: John Wiley & Sons., 1986.

OLEYNIK, J. **Manual de Fertilização e Correção do Solo**. Curitiba: IAPAR, 1980.

SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential Thermal Analysis - Application and Results in Mineralogy**. Berlin / New York: Springer-Verlag, 1974.

DUVAL, V. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**. 2nd.ed. Amsterdam: