



# MÉTODOS GRÁFICOS E PLANILHAS ELETRÔNICAS: UMA ABORDAGEM PARA O ENSINO DE QUÍMICA ANALÍTICA NA GRADUAÇÃO

## GRAPHICAL METHODS AND SPREADSHEETS: A WAY OF TEACHING ANALYTICAL CHEMISTRY FOR UNDERGRADUATE STUDENTS

Francisco Senna Vieira<sup>1</sup>

Felipe Fantuzzi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, franciscosennavieira@hotmail.com

### Resumo

A Química Analítica é uma disciplina essencial na formação do químico. Os conceitos que a constituem fornecem uma visão mais ampla de diversos problemas que ele pode vir a encontrar, tanto no meio acadêmico quanto nos setores empresarial ou industrial. Da maneira como ela é abordada na graduação, dificilmente um químico não especializado terá domínio suficiente da disciplina para possuir tal visão. No entanto, através dos métodos gráficos e conceitos aqui apresentados, viabiliza-se uma solução para o problema da compreensão da disciplina. Propõe-se a utilização de diagramas com o auxílio de planilhas eletrônicas, bem como a dedução das expressões necessárias para a construção dos mesmos. As expressões gerais utilizam uma matemática muito simples, não havendo razão para não incluí-las no ensino de Química Analítica em cursos iniciais de graduação.

**Palavras-chave:** Diagramas de Especificação, Equilíbrio Iônico, Planilhas.

### Abstract

Analytical Chemistry is essential to the chemist. Its concepts provide a more complete view of many usual situations a chemist might find himself in, whether he is working for academic purposes or in any other area of actuation of this profession. However, the way it is usually taught to graduation students, most chemists will graduate without this vision, except those who specialize in this area. A possible solution to this problem is given in this work – the use of graphic methods and some less usual

interpretation of those. Basically, the idea is to show how to develop speciation, titration curves, as well as other diagrams, using spreadsheets. In order to do this, we need to derive some equations from fundamental ionic equilibrium concepts. All the expressions derived require only a simple math, so there is no reason for not including them in primary analytical chemistry graduation courses.

**Keywords:** Speciation Diagrams, Ionic Equilibrium, Spreadsheets.

## INTRODUÇÃO

A Química Analítica é uma área da química que trata da investigação da constituição química de uma determinada amostra, tanto com relação aos aspectos qualitativos, quanto quantitativos. A análise qualitativa consiste em determinar a composição química do objeto de estudo, o que pode ser feito a nível elementar ou em termos de especiação. A análise quantitativa se ocupa da mensuração das proporções relativas de cada constituinte da amostra.

Para atingir os objetivos desta disciplina, muito se desenvolveu no sentido de compreender melhor as diversas formas de equilíbrio químico<sup>1,2,3</sup>. Tradicionalmente, em cursos de graduação, os conceitos da química analítica são abordados de uma forma simplificada, com o uso de cálculos “intuitivos”<sup>4</sup>. Isto porque as equações envolvidas, quando desenvolvidas integralmente, se tornam exaustivas, freqüentemente originando polinômios de segundo, terceiro grau ou superiores. Estes cálculos “intuitivos”, apesar de fundamentais para resolução de problemas mais cotidianos, dificilmente permitem uma compreensão ampla dos sistemas estudados em química analítica. Com o advento de recursos computacionais, como planilhas eletrônicas, tornou-se possível resolver explicitamente tais equações<sup>5,6,7</sup>. Este recurso possibilitou a simulação de diversos sistemas de equilíbrio químico. Para isso, utiliza-se como ponto de partida apenas conceitos bastante fundamentais, como: a condição de eletroneutralidade; o balanço protônico; o balanço de massas, que se traduz na idéia de concentração analítica; as expressões das constantes de equilíbrio.

## OBJETIVOS E METODOLOGIA

Como parte de um estudo sistemático acerca da modelagem de equilíbrios químicos e sua aplicação no ensino da Química Analítica, este trabalho tem como objetivo propor uma forma mais clara – e mais formal – de se compreender o essencial de cada um destes tipos de equilíbrio. Para tal, foram construídos diagramas e simulações em planilhas eletrônicas, visando abranger as principais idéias envolvidas no estudo de problemas em Química Analítica. Aqui, serão apresentados sistemas ácido-base, de complexação e de precipitação.

Todos os gráficos e planilhas apresentadas neste trabalho foram feitos utilizando Microsoft Excel 2003. Uma vez que o foco do trabalho é a importância dos conceitos abordados na formação do químico, não será feita uma revisão dos comandos do programa. Da mesma forma, será desprezado o cálculo dos coeficientes de atividade ( $\gamma = 1$ ), tendo em

vista que esta aproximação não ocasiona nenhum prejuízo no aprendizado dos conceitos mais fundamentais.

## 1 – SISTEMAS ÁCIDO-BASE

### 1. Ácido forte

Um dos exemplos mais tradicionais é o caso da diluição de ácidos fortes em meio aquoso. O cálculo de pH de tais sistemas é usualmente interpretado como formado por duas regiões distintas. A primeira é representada pela equação  $[H^+] = C_A$ , onde  $C_A$  é a concentração analítica do ácido em questão. Esta equação é válida para valores de  $C_A$  maiores que  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  e menores que  $10^0 \text{ mol.L}^{-1}$ . A segunda é representada pela função  $[H^+] = 10^{-7}$  e é válida para valores de  $C_A$  abaixo de  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Entretanto, essas expressões são aproximadas e não caracterizam corretamente o sistema como um todo. Uma equação geral para este fim é obtida através de um tratamento sistemático do equilíbrio, utilizando os princípios fundamentais do equilíbrio químico citados na Introdução. Esta dedução é apresentada a seguir. Um gráfico mostrando as três expressões de  $[H^+] \times C_A$  para ácidos fortes pode ser visualizado na Figura 1.

Seja um ácido forte HA dissolvido em água. Pela condição de eletroneutralidade do sistema:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (1)$$

Pelo balanço de massas, temos que:  $[A^-] = C_A$ ; pela constante de autoprotólise da água, temos que:  $[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$ . Portanto:

$$[H^+] = C_A + \frac{K_W}{[H^+]} \quad (2)$$

$$[H^+]^2 = C_A[H^+] + K_W \quad (3)$$

$$[H^+]^2 - C_A[H^+] - K_W = 0 \quad (4)$$

$$[H^+] = \frac{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_W}}{2} \quad (5)$$

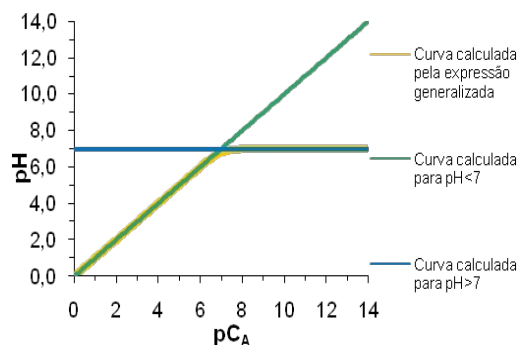


Figura 1 – Variação do pH de uma solução aquosa em função da concentração de um ácido forte.

## 1.2 Especificação e Titulação: Ácidos Polipróticos

Para uma completa compreensão de sistemas ácido-base, é fundamental o químico saber construir e interpretar diagramas de especificação ( $\log [\text{espécie}] \times \text{pH}$ ). Com eles, tornam-se bastante claros conceitos essenciais, como regiões de predominância de espécies ou de tamponamento e pontos de equivalência. A partir de um determinado valor de  $C_A$  e dos valores de  $\text{pK}_A$ , pode-se descrever o comportamento de cada espécie em um sistema mono ou poliprótico em função do pH, no meio aquoso. As expressões utilizadas para a construção de diagrama são baseadas nas frações de cada espécie ( $\alpha_i$ ) e podem ser encontradas na literatura básica de Química Analítica<sup>8,9,10</sup>.

$$[H_{n-i}A^{i-}] = C_A \alpha_i \quad (6)$$

$$\log[H_{n-i}A^{i-}] = \log C_A + \log \alpha_i \quad (7)$$

Onde  $n$  é o número de prótons da espécie mais ácida do sistema e  $i$  é o índice da espécie considerada ( $i = 0$  para  $H_nA$ ,  $i = 1$  para  $H_{n-1}A^-$ , e assim por diante).

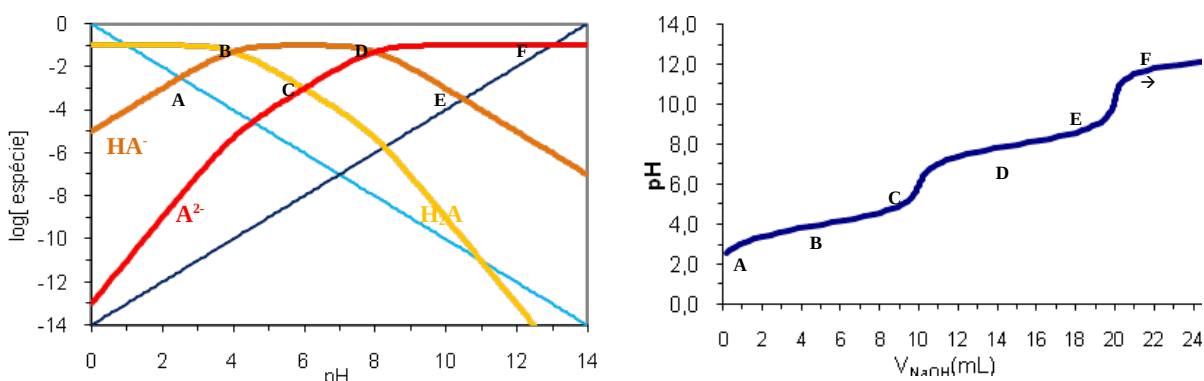


Figura 2 – À esquerda: diagrama de especificação de um ácido genérico  $H_2A$ , com  $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pK}_{A1} = 4,0$  e  $\text{pK}_{A2} = 8,0$ . À direita: Curva de titulação do mesmo ácido  $H_2A$ , tendo como volume de alíquota  $10,0 \text{ mL}$  e  $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A partir do diagrama de especificação, pode-se montar qualitativamente uma curva correspondente à titulação de qualquer espécie do sistema. Na Figura 2, é apresentado como exemplo o diagrama de especificação de um ácido  $H_2A$  e sua respectiva curva de titulação. Em seguida, são mostradas as expressões que justificam a correspondência entre os pontos evidenciados no gráfico, utilizando a equação de balanço protônico. Define-se este balanço da seguinte forma: Dadas duas ou mais espécies ácido-base colocadas para reagir, o somatório das concentrações molares das espécies que forem protonadas será igual ao somatório das concentrações molares das espécies que forem desprotonadas no equilíbrio:

$$\sum [+ \pi] = \sum [- \pi] \quad (8)$$

- Ponto A – Início da Titulação ( $V_B = 0$ ): Neste ponto, o que se tem é uma solução de  $H_2A$  em  $H_2O$ . Ou seja, os equilíbrios envolvidos são a reação de  $H_2A$  com a água gerando  $HA^-$ ,  $A^{2-}$  e  $H_3O^+$ , e a autoionização da água gerando  $H_3O^+$  e  $OH^-$ . Logo, o balanço protônico será:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (9)$$

Estando na região de predominância de  $H_2A$ , torna-se evidente pelo diagrama que é válido desprezar as espécies  $OH^-$  e  $A^{2-}$ . Ou seja, resta a igualdade  $[H_3O^+] = [HA^-]$ , que graficamente significa o intercepto de suas respectivas curvas no gráfico.

- Pontos B e D – Pontos de Semi-Neutralização ( $V_B = V_{EQ} / 2$ ): Aqui não há necessidade de utilizar o balanço protônico. A mera idéia de que metade da espécie ácida foi convertida em sua base conjugada significa dizer que  $[H_2A] = [HA^-]$  ou  $[HA^-] = [A^{2-}]$ , neste caso. Graficamente, isto se traduz nos cruzamentos da linha  $\log[H_2A]$  com  $\log[HA^-]$  e  $\log[HA^-]$  com  $\log[A^{2-}]$ .
- Ponto C – 1º Ponto de Equivalência ( $V_B = V_{EQ 1}$ ): Neste ponto, todo  $H_2A$  foi consumido para dar formação ao ânion  $HA^-$ . Logo, pode-se considerar que há de fato uma solução de NaHA. A equação do balanço protônico será:  

$$[H_2A] + [H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] \quad (10)$$
 Como trata-se da região de predominância de  $HA^-$ , desprezamos as contribuições de  $H_3O^+$  e  $OH^-$  (observação gráfica). Novamente, obtém-se uma interseção:  $\log[H_2A] = \log[HA^-]$ .
- Ponto E – 2º Ponto de Equivalência ( $V_B = V_{EQ 2}$ ): Seguindo o mesmo raciocínio do ponto anterior, conclui-se que este ponto corresponde ao intercepto  $\log[HA^-] = \log[A^{2-}]$ .
- Final da Curva (Região até o Ponto F) – Excesso de Base: Naturalmente, em se tratando de uma titulação, a concentração de base no meio jamais atingirá o valor da solução titulante. Portanto, este ponto é o limite para o qual a função tende no infinito. É válido observar que esta interseção apenas representa este limite porque em geral titula-se com uma base de concentração da mesma ordem de grandeza do ácido, não é uma aproximação feita fundamentada no balanço protônico como as anteriores.

Estas analogias, embora visivelmente úteis, não são normalmente apresentadas em cursos de graduação. Claramente, este método de se estudar a especiação química não requer nenhum conhecimento aprofundado a nível matemático, não havendo motivo algum para a exclusão do mesmo em cursos básicos de Química Analítica.

### 1.3 Expressão Geral para Titulações Ácido-Base

Conforme dito anteriormente, as expressões deduzidas a partir do balanço protônico traduzem de forma qualitativa um diagrama de especiação em uma curva de titulação. Em cursos de graduação, são utilizadas as seguintes expressões para o cálculo de pH das diferentes regiões da curva de titulação:

- Ponto A – Início da Titulação ( $V_B = 0$ ):  

$$pH = -\log \sqrt{K_A C_A} \quad (11)$$

- Pontos B e D – Pontos de Semi-Neutralização ( $V_B = V_{EQ} / 2$ ):  

$$pH = pK_A \quad (12)$$

- Ponto C – 1º Ponto de Equivalência ( $V_B = V_{EQ1}$ ):

$$pH = \frac{(pK_{A1} + pK_{A2})}{2} \quad (13)$$

- Ponto E – 2º Ponto de Equivalência ( $V_B = V_{EQ2}$ ):

$$pH = -\log \sqrt{\frac{K_W K_{A2} (V_A + V_B)}{C_A V_A}} \quad (14)$$

- Final da Curva (Região até o Ponto F) – Excesso de Base:

$$pH = 14 + \log \left( \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \right) \quad (15)$$

Porém, ambos os métodos são simplificações de uma expressão generalizada, que é capaz de determinar o pH em qualquer ponto da curva de titulação de um ácido poliprótico. Tal expressão<sup>11</sup> é obtida através da mesma metodologia apresentada no item 1.1.

$$[H_3O^+] + [Na^+] = \sum_{i=1}^n [H_{n-i}A^{i-}] + [OH^-] \quad (16)$$

$$[H_3O^+] + \frac{C_B V_B}{(V_A + V_B)} = \frac{V_A}{(V_A + V_B)} \sum_{i=1}^n i\alpha_i C_A + \frac{K_W}{[H_3O^+]} \quad (17)$$

$$[H_3O^+]V_A + [H_3O^+]V_B + C_B V_B = V_A \sum_{i=1}^n i\alpha_i C_A + \frac{K_W}{[H_3O^+]}V_A + \frac{K_W}{[H_3O^+]}V_B \quad (18)$$

$$\left( [H_3O^+] + C_B - \frac{K_W}{[H_3O^+]} \right) V_B = V_A \left( \sum_{i=1}^n i\alpha_i C_A + \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+] \right) \quad (19)$$

$$V_B = V_A \frac{\left( \sum_{i=1}^n i\alpha_i C_A + \frac{K_W}{[H_3O^+]} - [H_3O^+] \right)}{\left( [H_3O^+] + C_B - \frac{K_W}{[H_3O^+]} \right)} \quad (20)$$

#### 1.4 Aplicações

Todos estes conceitos, tão negligenciados no ensino de Química Analítica, podem ser utilizados em inúmeras situações práticas, as quais um químico eventualmente pode se deparar. Um exemplo comum é apresentado a seguir.

Simulação de Titulações Potenciométricas: Apesar de atualmente existirem métodos analíticos instrumentais bastante avançados, a titulação potenciométrica ainda é largamente utilizada. Apenas com o conhecimento apresentado anteriormente, é possível construir planilhas eletrônicas capazes de simular titulações<sup>12,13</sup>. Estas simulações proporcionam ao analista uma “primeira impressão” da amostra e trazem informações úteis acerca de seu caráter ácido-base. Como exemplo, é apresentado a seguir o ajuste de uma curva teórica com uma curva de titulação de um refrigerante (Figura 3).

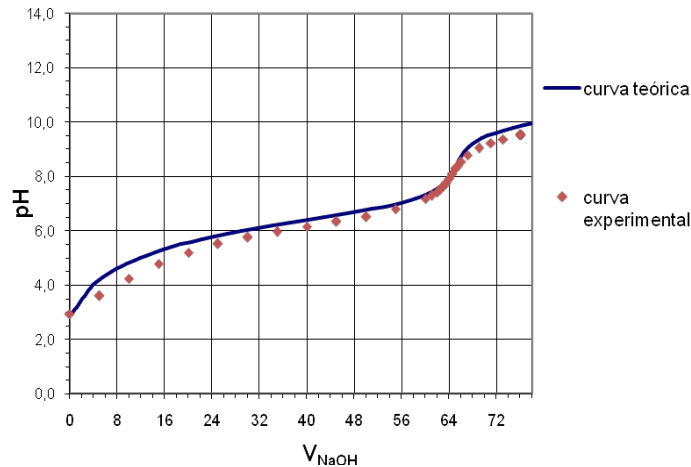
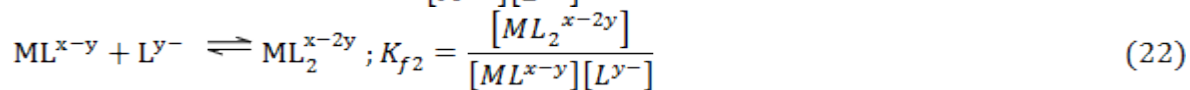
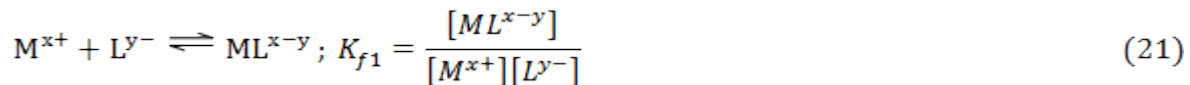


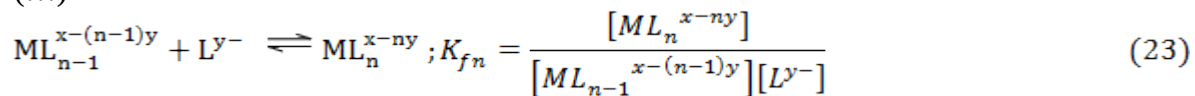
Figura 3 – Ajuste de uma curva teórica à titulação de uma bebida gaseificada

## 2 – COMPLEXAÇÃO

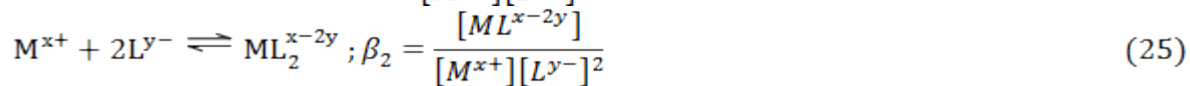
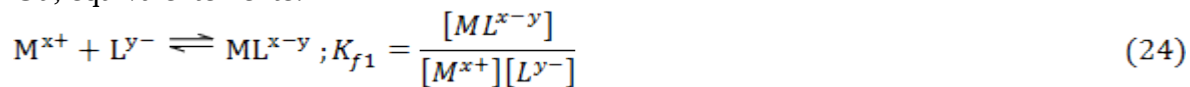
Os sistemas aqui considerados são os da forma  $ML_n$ , onde M é um metal, L um ligante e n é o número de ligantes. Os equilíbrios e constantes envolvidos nesses sistemas são do tipo:



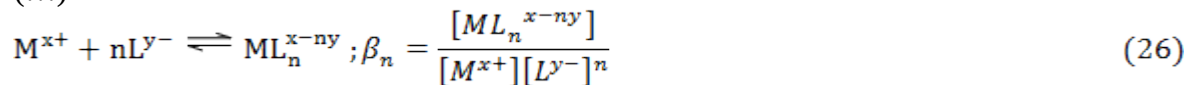
(...)



Ou, equivalentemente:



(...)



### 2.1 Especificação

De forma análoga aos sistemas anteriores, é possível construir um diagrama de especificação na forma  $\log[\text{espécie}] \times \text{pM}$  ou  $\log[\text{espécie}] \times \text{pL}$ , dependendo do objetivo da análise gráfica. Um exemplo interessante é a interpretação gráfica de sistemas nos quais as constantes de formação são muito próximas, de modo que surgem espécies que não possuem região de predominância. Na Figura 4 fica evidente esse fato, uma vez que as regiões de predominância apresentam-se como patamares – e não há um patamar para a espécie  $[Ag(NH_3)]^+$ .

Em geral, esta aproximação é feita sem nenhuma justificativa, como se a espécie intermediária simplesmente não existisse e considera-se de antemão a constante global de formação para o complexo mais substituído.

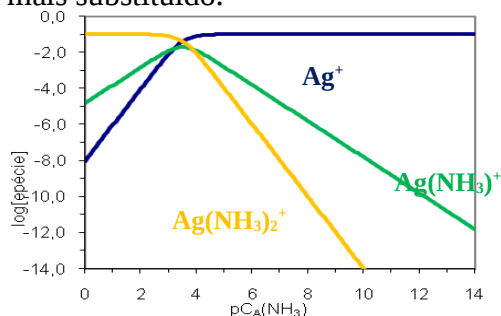


Figura 4 – Diagrama de especiação do sistema  $\text{Ag}^+/\text{NH}_3$  em meio aquoso,  $C_A(\text{Ag}^+) = 0,1\text{mol.L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 11,0$

## 2.2 Diagrama de Solubilidade de Metais

Para a construção do diagrama de solubilidade de metais, deve-se partir das constantes dos equilíbrios apresentados no início da Seção 2, e considerar que o metal forma um sal insolúvel com o ligante. Após algumas manipulações algébricas simples, obtém-se funções que representam a concentração de cada complexo em meio aquoso em função do pH. Fazendo um somatório de todas essas funções, obtemos uma curva que representa a solubilidade do metal em função do pH. Para não sobrecarregar literalmente a expressão, um metal de carga 2+ e um ligante de carga 1- serão considerados.

$$\beta_i = \frac{[ML_i^{(2-i)}]}{[ML_{i-1}^{(3-i)}][L^-]^i} \quad (27)$$

$$[ML_i^{(2-i)}] = \beta_i [ML_{i-1}^{(3-i)}][L^-]^i \quad (28)$$

Onde  $i$  varia de 1 a  $n$ . Mas, para  $i = 1$ :

$$[ML_{i-1}^{(3-i)}] = [M^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[L^-]^2} \quad (29)$$

Juntando as equações:

$$[ML_i^{(2-i)}] = \beta_i \frac{K_{ps}}{[L^-]^2} [L^-]^i = \beta_i K_{ps} [L^-]^{i-2} \quad (30)$$

$$\log[ML_i^{(2-i)}] = \log \beta_i - (i - 2)pK_{ps} [L^-]^{i-2} \quad (31)$$

E a solubilidade será dada pelo somatório:

$$\log S = \sum_{i=1}^n \log[ML_{i-1}^{(3-i)}] \quad (32)$$

## 2.3 – Ressolubilização em meio alcalino

Em vários métodos de separação, é utilizada a idéia de resolubilização de um determinado metal com o uso de excesso de álcalis, devido à formação de complexos aniônicos. No entanto, da forma como isso é abordado no ensino, não é apresentada uma justificativa plausível para a ocorrência deste fenômeno com um determinado metal e não com outros. Graficamente, esse efeito torna-se claro, uma vez que a curva que representa a



solubilidade do metal irá atingir ou não um valor razoável ao final da escala de pH. Na Figura 5, são apresentados os diagramas de solubilidade para o Cu(II) e o Al(III) em meio aquoso. Observa-se pelos diagramas que, já em pH 12, o Al(III) apresenta uma solubilidade considerável ( $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>). Já no caso do Cu(II), mesmo em pH 14 sua solubilidade é nitidamente baixa ( $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>).

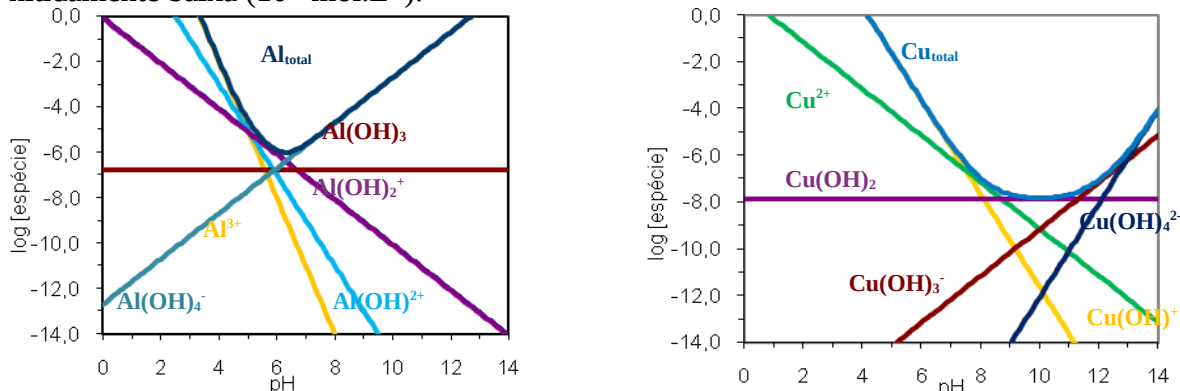


Figura 5 – Diagramas de Solubilidade para o Cu(II) e Al(III)

### 3 – PRECIPITAÇÃO

Em muitos processos químicos, tanto em escala industrial quanto laboratorial, precipitações em meio aquoso são utilizadas para separação e purificação. Torna-se necessário, portanto, abordar tais conceitos de forma que o químico ao se formar seja capaz de compreender e propor métodos de separação, purificação e análise baseados neles. No entanto, costuma-se simplificar o problema, sendo no máximo apresentado ao aluno diagramas de solubilidade em função do pH ou pX, sendo X o agente precipitante (Figura 6). A introdução de outras linhas neste tipo de diagrama, sem nenhum acréscimo de aprofundamento matemático, enriquecem imensamente a quantidade de informações a serem retiradas do gráfico.

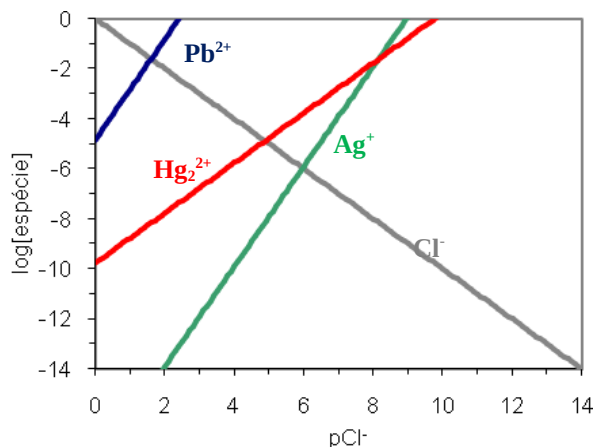


Figura 6 – Curvas de precipitação de cloretos de Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

### 3.1 – Construção de Diagramas de Precipitação com Curvas Adicionais

Baseado nas expressões de  $K_{ps}$ , é possível construir diagramas de precipitação da forma  $\log[\text{espécie}] \times \text{pX}$ . Se a espécie apresenta caráter ácido-base, a solubilidade dos sais formados varia apreciavelmente com o pH. A seguir são apresentadas as expressões para a construção de novas curvas, bem como as justificativas para a inclusão das mesmas nos diagramas:

Seja  $M^{2+}$  um metal que forma um sal insolúvel com um ânion  $A^{2-}$ , proveniente de um ácido diprótico. A solubilidade deste sal, desprezando efeitos ácido-base, corresponde graficamente ao ponto onde  $[M^{2+}] = [A^{2-}]$ , isto é, à interseção entre as linhas de  $M^{2+}$  e  $A^{2-}$  no diagrama  $\log[\text{espécie}] \times \text{pA}^{2-}$ . Porém, nas regiões de predominância de  $HA^-$  ou  $H_2A$ , deve-se substituir  $[A^{2-}]$  por  $[HA^-]$  ou  $[H_2A]$ , devido ao deslocamento de equilíbrio.

$$K_{A1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (33)$$

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (34)$$

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{A1}} \quad (35)$$

$$[H_2A] = \frac{K_{A1}}{K_{A1}K_{A2}} \cdot [A^{2-}] \therefore \log[H_2A] = pK_{A1} + pK_{A2} - 2pH - pA^{2-} \quad (36)$$

e

$$\log[HA^-] = pK_{A2} - pH - pA^{2-} \quad (37)$$

ou seja, obtêm-se expressões para a construção das curvas  $[H_2A]$  e  $[HA^-]$  em função de  $[A^{2-}]$  para diferentes valores de pH. Os interceptos destas novas curvas com as de cada metal são uma boa aproximação para a solubilidade deles em cada pH. A seguir ilustramos como exemplo um diagrama  $\log[M] \times \text{pS}^{2-}$  (Figura 7).

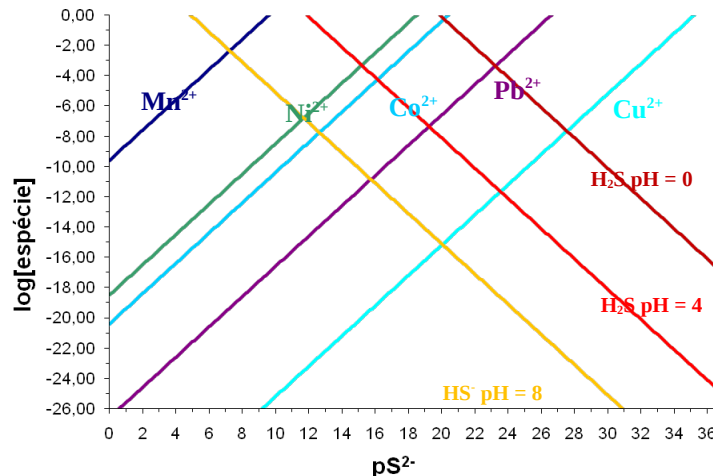


Figura 7 – Precipitação de metais por sulfeto, com suas respectivas solubilidades em alguns valores de pH.

## CONCLUSÃO

A utilização de métodos gráficos em planilhas eletrônicas é essencial para uma compreensão mais aprofundada dos conceitos em Química Analítica. Tais métodos permitem uma visão mais ampla do equilíbrio químico, e são fundamentais em diversas situações. Apenas conhecendo bem como se dá a especiação de uma substância em um determinado meio será possível desenvolver uma metodologia para analisá-la. Não só isso – esse conhecimento também é vital para eventuais adaptações de métodos já consagrados pelo uso. No planejamento de sínteses, tanto orgânicas quanto inorgânicas, também é essencial o uso dos métodos gráficos e conceitos aqui apresentados para compreender o que de fato está ocorrendo no meio reacional. Sem eles, torna-se muito difícil propor uma rota adequada. O tratamento de resíduos químicos é também um tema essencialmente da Química Analítica, uma vez que várias separações analíticas são necessárias. A apresentação de métodos gráficos em planilhas eletrônicas e de seu formalismo, portanto, são de extrema importância para a formação do químico.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Davis, M. M. & Helzer, H. B. 1966, *Anal. Chem.*, 38(3), 451.
- <sup>2</sup> Butler, J. N. 1968, *Phys. Chem.*, 72 (9), 3288.
- <sup>3</sup> Terra, J. & Rossi, A. V. 2005, *Quim. Nova*, 28 (1), 166.
- <sup>4</sup> De Levie, R. 2001. *How to Use Excel in Analytical Chemistry and in General Scientific Database*. Cambridge University Press.
- <sup>5</sup> Moura, D. R. & Campos Filho, F. F. 1988, *Quim. Nova*, 11(2), 182.
- <sup>6</sup> O'Haver, T. C. 1991, *Anal. Chem.*, 63 (9), 521A
- <sup>7</sup> Guerchon, J.; Soriano, S. 1996. *Repensando a Química Analítica com a Planilha Eletrônica*. Reg: 110.969, Livro: 165, Folha: 220, MEC.
- <sup>8</sup> Butler, J. N. 1998. *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations*. John Wiley & Sons, INC.
- <sup>9</sup> Mendham, J. et al. 2002. *Vogel - Análise Química Quantitativa*. LTC, 6ª Edição.
- <sup>10</sup> Harris, D. C. 2003. *Análise Química Quantitativa*. LTC, 6ª Edição.
- <sup>11</sup> De Levie, R. 1996. *Anal. Chem.*, 68 (4), 585.
- <sup>12</sup> Oliveira, A. F. et al. 2007, *Quim, Nova*, 30 (1), 224.
- <sup>13</sup> Gutz, I.G.R. Versão 3.2.3 para MS Excel® (2007), *CurTiPot Copyright © 1992-2009*. [http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot\\_.html](http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot_.html), acessado em 2007.