

PRECIPITAÇÃO SELECTIVA

INTRODUÇÃO

Para compreender o conceito de reacção de precipitação é necessário considerar as noções básicas de dissolução e de solubilidade de sais em água.

O fenómeno de dissolução resulta de uma interacção soluto – solvente. Quando uma substância (o soluto) se dissolve noutra (o solvente), as partículas do soluto interagindo com as partículas do solvente dispersam-se neste último.

Pode imaginar-se que o processo de dissolução envolve três situações distintas. Inicialmente ocorre separação das partículas do solvente, seguidamente ocorre a separação das partículas do soluto e finalmente as partículas do soluto e do solvente misturam-se.

Os sais são compostos formados por iões (catiões e aniões). As ligações que se estabelecem entre os iões são ligações fortes, designadas por ligações iónicas. Ao contrário das ligações covalentes, onde predomina a partilha de electrões, nas ligações iónicas as forças electrostáticas são responsáveis pela atracção entre os iões positivos (catiões) e os iões negativos (aniões). Nos sais, os iões positivos e negativos agrupam-se em redes iónicas (redes cristalinas), numa organização que pode tomar variadas formas. Um dos exemplos mais comuns consiste a estrutura cúbica característica dos cristais de cloreto de sódio, entre outros.

Quando uma substância iónica, como o cloreto de sódio, dissolve-se em água, desfaz-se a malha tridimensional dos iões no cristal, ou seja, os iões Na^+ e Cl^- separam-se. Esta separação ocorre devido à interacção com as moléculas do solvente polar – a água. As atracções do tipo ião – dipolo, que se estabelecem entre os iões Na^+ e Cl^- com a água, são suficientemente fortes para separar os iões do cristal. Chama-se hidratação a este método de dissolução denomina-se, que consiste num processo no qual um ião é rodeado por moléculas de água.

A solubilidade dos sais em água pode ser definida pela quantidade máxima de soluto que se consegue dissolver em água de modo a perfazer 1 dm^3 de solução saturada, ou então, é a concentração de soluto numa solução saturada, a uma dada temperatura.

Uma solução saturada é uma solução, que a uma dada temperatura e pressão, contém dissolvida a quantidade máxima de soluto num determinado volume de solvente. Quando um sal é pouco solúvel num dado solvente a solução fica saturada com uma pequena quantidade de soluto. Embora a solução seja muito pouco concentrada, esta fica saturada. Por outro lado, quando um sal é muito solúvel num dado solvente a solução fica saturada apenas com uma grande quantidade de soluto. Esta solução fica saturada e, além disso, é muito concentrada. Note-se que o conceito solução saturada é distinto do conceito solução concentrada.

A água pode ser considerada um bom solvente, dado que, devido à sua natureza, dissolve um elevado número de substâncias. Todavia, não é um solvente universal, pois não existem solventes universais, isto é, não existem solventes que dissolvam todas e quaisquer substâncias. Visto que a água é um solvente polar, a solubilidade de uma substância em água depende do tipo de unidades estruturais que essa substância possui (isto é o que condiciona a interacção soluto – solvente). Geralmente, as substâncias covalentes polares e substâncias iónicas (sais e/ou hidróxidos) dissolvem-se em água. Por outro lado, as substâncias iónicas podem ser pouco, moderadamente ou muito solúveis em água.

As substâncias covalentes apolares não se dissolvem ou dissolvem-se pouco em água.

Usualmente, um solvente polar dissolve um soluto polar (ou iónico) e um solvente apolar dissolve um soluto apolar.

Contudo, a solubilidade não depende apenas do tipo de unidades estruturais da substância que constitui o soluto, mas também depende de outros factores, tais como:

- A concentração – Ao aumentar a concentração dos reagentes faz-se com que o equilíbrio evolua no sentido directo, produzindo uma maior quantidade de produtos. Na existência de uma maior quantidade de iões, estes, por sua vez, combinam-se para formar um precipitado, até atingir o equilíbrio.
- A temperatura – quando a dissolução é um processo endotérmico, a solubilidade aumenta com o aumento de temperatura; quando a dissolução é um processo exotérmico, a solubilidade diminui com o aumento temperatura.
- A pressão – como a pressão é directamente proporcional à temperatura pode dizer-se que quando a dissolução é um processo

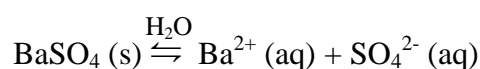
endotérmico, a solubilidade aumenta com o aumento de pressão; quando a dissolução é um processo exotérmico, a solubilidade diminui com o aumento de pressão.

Outro facto importante é que o estado de divisão de um sal e agitação da solução não aumentam a solubilidade de um sal, apenas interferem no tempo de dissolução (aumentam a rapidez com que o sal se dissolve no solvente), mantendo a temperatura e a pressão constantes.

Numa solução aquosa saturada de um sal estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre o precipitado e os iões dissolvidos presentes na solução saturada e existe uma troca recíproca entre iões da rede cristalina e da solução.

Considere-se, por exemplo, uma solução aquosa de sulfato de bário, a uma determinada temperatura e a uma determinada pressão.

Se lhe for adicionado com agitação, mais sulfato de bário sólido, verifica-se que, a partir de um determinado instante, já não é possível dissolver mais sulfato de bário. A essa determinada temperatura a solução fica saturada. É exactamente a partir deste instante, que o sal começa a depositar-se no fundo do recipiente sem se dissolver, isto é, precipita. A este sal que se deposita no recipiente chama-se precipitado. Estabelece-se então um equilíbrio dinâmico entre o sulfato de bário que não se dissolveu $[\text{BaSO}_4 (s)]$ e os iões $\text{Ba}^{2+} (aq)$ e $\text{SO}_4^{2-} (aq)$, em solução:



O equilíbrio que se estabelece é um equilíbrio heterogéneo, isto é, é um equilíbrio químico em que as espécies químicas envolvidas não se encontram todas no mesmo estado físico.

Designando por s a solubilidade do sal, e atendendo à estequiometria da reacção química traduzida pela equação anterior, pode escrever-se:

$$s (\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

Atendendo a que nos equilíbrios heterogéneos se considera constante a concentração das espécies químicas no estado sólido e líquido, a expressão da constante de equilíbrio, para o equilíbrio ilustrado no exemplo anterior, é:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

Onde K_s representa a constante de produto de solubilidade ou meramente o produto de solubilidade.

O produto de solubilidade, como constante de equilíbrio que é, só depende da temperatura.

Depois de se ter analisado resumidamente as noções básicas ligadas ao conceito de solubilidade está-se em condições de definir reacção de precipitação.

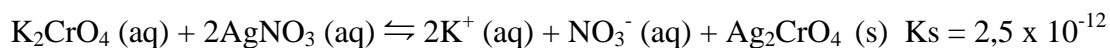
Uma reacção de precipitação é uma reacção que é caracterizada pela formação de um composto insolúvel (precipitado) que se separa da solução (Chang, 1994). Estas reacções ocorrem, geralmente, entre compostos iónicos.

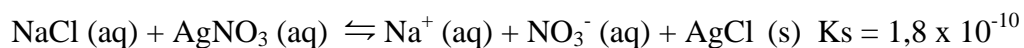
A técnica de precipitação selectiva consiste na precipitação de uma espécie química para separar de outra que permanece em solução. Esta técnica tem como base os produtos de solubilidade dos sais que se pretende precipitar. Como os produtos de solubilidade dos sais são todos diferentes, este facto permite separá-los em solução aquosa. Dependendo das concentrações das soluções aquosas que vão dar origem aos precipitados, precipita primeiro o sal com um produto de solubilidade menor e, imediatamente a seguir esse precipitado desaparece precipitando o sal com um produto de solubilidade maior.

Esta técnica é bastante usada para isolar e purificar substâncias e é, também, muito importante em muitos tipos de análises químicas e bioquímicas. Uma das técnicas que se destaca das outras é a titulação de Mohr que se utiliza para determinar a percentagem de ião cloreto numa amostra (Reger *et al*, 1997). Esta titulação é realizada adicionando uma solução de nitrato de prata à amostra para precipitar o cloreto de prata. Uma solução de cromato de potássio adiciona-se como indicador. Após quase todo o cloreto de prata estar precipitado, a gota seguinte de nitrato de prata adicionada reage para formar cromato de prata, um sólido vermelho. Termina-se a titulação quando aparece este precipitado vermelho.

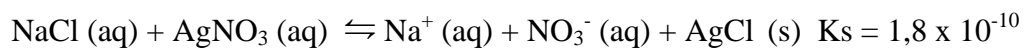
As reacções que ocorrem na titulação de Mohr são as mesmas reacções que ocorrerão durante a realização da actividade proposta.

Nesta actividade laboratorial explora-se a precipitação selectiva de dois sais, o cromato de prata e o cloreto de prata, a partir das soluções aquosas equimolares de cloreto de sódio, de cromato de potássio e de nitrato de prata. As reacções que ocorrem quando se juntam estas soluções são traduzidas pelas seguintes equações químicas:





O cromato de prata, que é um sólido de cor vermelha, precipitará primeiro e, posteriormente, precipitará cloreto de prata, um sólido de cor branca. Caso o ião cloreto seja todo consumido durante a reacção traduzida pela equação:



e ainda existir em solução ião cromato, voltará a ocorrer a precipitação do cromato de prata, mas só nesta situação. Caso esta situação não ocorra permanecerá apenas o precipitado de cloreto de prata.

Esta actividade teve por base uma proposta de University of Wisconsin-Madison: Chemistry Department - Demonstration Lab (2000).