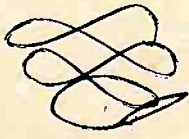


*As 7ª Regimento de Cavalaria
adquire o livro.*

DO pH DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E DE SUAS APLICAÇÕES



Tese de concurso à cadeira de
Química Tecnológica Geral,
apresentada à Douta Congre-
gação da Escola Politécnica de
S. Paulo, pelo candidato

THEODURETO L. DE ARRUDA SOUTO



SÃO PAULO
1940



FF-49

DEDALUS - Acervo - EPQI



320000006734

INTRODUÇÃO

O assunto que escolhemos para nossa tese consiste no estudo de uma aplicação das leis gerais do equilíbrio químico às soluções iônicas e da sua importância na técnica industrial.

Trata-se de uma questão que se apresenta, dia a dia, mais interessante, quer sob o ponto de vista teórico, quer no campo da Química Aplicada.

No primeiro capítulo do nosso trabalho, faremos uma recapitulação das teorias das soluções iônicas, aplicando-as à definição e aos processos de medida de pH. Admitiremos conhecidos os fundamentos gerais da Química e os conceitos clássicos da Termodinâmica. Insistiremos, apenas, no que nos interessa diretamente, com o fim de estabelecer uma sequência lógica entre os conceitos e leis fundamentais e as aplicações em vista. Entre os exemplos necessários ao esclarecimento de determinados assuntos, escolheremos os mais simples, principalmente no que se refere à ionização dos ácidos, lei de Ostwald e hidrólise.

No capítulo seguinte, procuraremos fixar rapidamente o conceito da atividade química, afim de podermos estudar a sua influência sobre os va-

lores de pH estabelecidos para uma série de fenômenos e tomados por base na construção de tabelas e aparelhos.

Passaremos, no terceiro capítulo, a uma análise dos atuais conhecimentos sobre o assunto principal da tese e faremos a exposição de alguns trabalhos de nossa autoria e das conclusões gerais a que chegámos, no que diz respeito à precipitação de hidróxidos puros.

No quarto capítulo, trataremos dos processos de separação dos hidróxidos pelo contrôle do pH, procurando estabelecer a aplicação das conclusões obtidas no capítulo anterior à separação desejada. Relataremos também os resultados de algumas experiências comprobatórias.

Estudaremos, na última parte, algumas aplicações já existentes na indústria e discutiremos as possibilidades gerais do processo na técnica.

AS TEORIAS DAS SOLUÇÕES IÔNICAS E A MEDIDA DO pH

Foi no século dezenove que se verificaram os primeiros passos decisivos no desenvolvimento das teorias das soluções iônicas.

Faraday estudou o mecanismo da eletrólise, lançando os primeiros conceitos científicos quanto à natureza dos iões e, em 1834, enunciou as leis básicas que regem o fenômeno. Demonstrou experimentalmente que, à valência-grama de qualquer ião, corresponde sempre, em valor absoluto, a mesma carga, hoje denominada *faraday* e avaliada em cerca de 96.500 coulombs.

Hittorff, por volta de 1850, estudou as variações de concentração das soluções nas vizinhanças dos eletrodos, durante os fenômenos eletrolíticos. Concluiu que, contrariamente à hipótese de Grotthus, as velocidades de migração dos iões são diferentes; determinou-lhes, então, os números de transporte.

Kohlrausch, cerca de 20 anos após os primeiros estudos de Hittorff, mediu a condutividade das soluções iônicas, empregando pela primeira vez a corrente alternada, para evitar modificações de

concentração e fenômenos secundários de polarização.

Sabemos que a lei de Ohm se aplica às soluções iônicas e que a resistência de uma solução é dada por $R = \rho \frac{l}{s}$, sendo l o comprimento, s a secção e ρ a resistividade ou resistência específica do condutor.

Adotando unidades práticas e fazendo $l = 1$ cm e $s = 1$ cm.², teremos e medida em ohms $\times \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}}$

E' o caso de uma solução que se supõe compreendida entre duas placas eletródicas paralelas, de secção de 1 cm.², e distantes entre si de 1 cm, ou o caso de qualquer dispositivo equivalente, graduado por comparação.

A resistência tem como inverso a condutibilidade ou condutância, $\Lambda = \frac{1}{R}$, e a resistividade é o inverso da condutância específica ou condutividade: $X = \frac{1}{\rho}$.

Em unidades práticas, Λ é medida em mhos ou siemens e ρ em siemens $\times \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$.

Para tornar as medidas comparáveis, Kohlrausch usou a condutividade equivalente, que é o ~~produto~~^{produto} da condutividade pela concentração, em equivalentes-gramas de soluto por cm.³ de solução:

$$\lambda = X \times C$$

Kohlrausch notou que, em soluções diluídas, é possível escrever:

$$\lambda = \lambda_u + \lambda_c$$

sendo λ_a e λ_c , respectivamente, as condutividades aniônica e catiônica, constantes e características de cada anião ou catião, à mesma temperatura e no mesmo campo elétrico.

Verificou, entretanto, que, fixados os valores de λ_a e λ_c , a lei é válida apenas para os eletrólitos do tipo de ClH , NaOH e sais, isto é, que se manifestam como melhores condutores, em igual concentração. Para outros, mais “fracos”, como NH_4OH e CH_3COOH , há sérias discrepâncias, a não ser em soluções diluídíssimas.

Arrhenius, em 1884, estudando as leis de variação das condutividades equivalentes com a diluição, distinguiu os dois tipos de eletrólitos pelo seu comportamento nas diluições usuais.

A figura 1 representa variações de λ em função de D , sendo D a diluição, ou o inverso da concentração.

Para os eletrólitos que chamaremos *fortes*, verifica-se um valor praticamente constante para λ a partir de diluições bastante baixas, ao passo que, para os chamados *fracos*, os valores crescem continuamente.

Em qualquer caso, a lei de Kohlrausch é exata para enormes diluições, escrevendo-se então:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{a,\infty} + \lambda_{c,\infty}$$

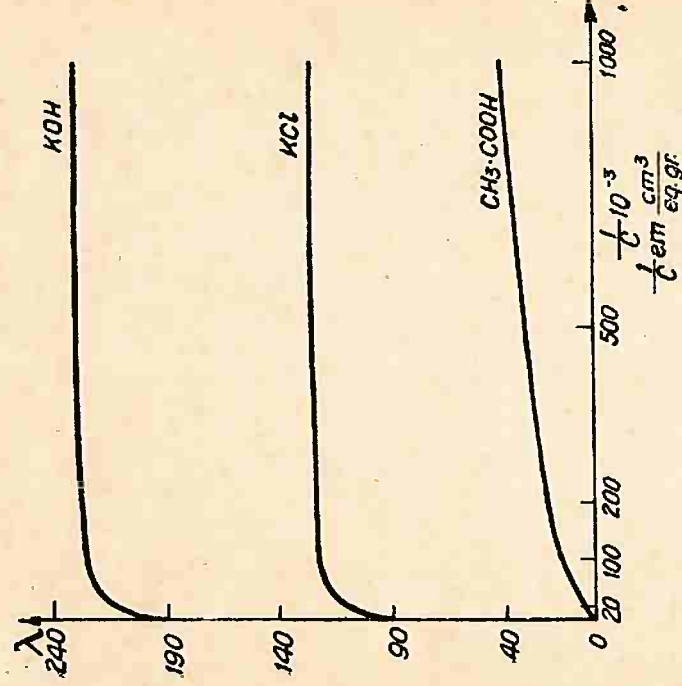


Fig. 1

Apud Perucca, *Fisica Generale*, ed. 1937, 2.^o vol. pg. 655.

Arrhenius voltou, depois, a sua atenção para os trabalhos de Van t'Hoff, que, em 1886, relacionara, por meio de equações termodinâmicas, os fenômenos osmóticos com os crioscópicos e ebulioscópicos, evidenciando a aplicabilidade da equação dos gases perfeitos à medida da pressão osmótica das soluções diluídas.

Notara Van t'Hoff, entretanto, várias exceções a esta lei, escrevendo-a

$$\pi = \frac{\text{inRT}}{V}$$

sendo $i = 1$ para os casos normais e $i > 1$ para os casos de exceção. O mesmo coeficiente de correção se aplica aos fenômenos crioscópicos e ebulioscópicos.

Arrhenius verificou que os valores de $i > 1$ se manifestam apenas nas soluções de eletrólitos; para explicar estes fatos, adotou, então, uma hipótese já aventada por Clausius, segundo a qual os eletrólitos, uma vez em solução, se dissociam logo em iões. Portanto, as soluções iônicas contêm partículas carregadas, mas há tantas valências-gramas aniônicas quanto catiônicas, e as soluções são elêtricamente neutras.

A ionização não é obrigatoriamente completa, e corresponde, de um modo geral, a certo grau de ionização α , que é a relação existente entre o número de moléculas de soluto dissociadas e o número total de moléculas do mesmo. α tende para a unidade quando a diluição cresce. O coeficiente de Van t'Hoff i deve ser, portanto, a relação existente entre o número total de partículas de soluto após a ionização e o número de partículas do mesmo que existiria se não houvesse ionização. Acha-se facilmente

$$i = 1 + (n - 1) \alpha.$$

chamando-se n o número de iões que forma uma molécula completamente ionizada.

? *V. Naquest*
.
1^o v.

Quanto à condutividade equivalente, correge-se facilmente a sua expressão, levando em conta o grau de ionização:

$$\lambda = \alpha (\lambda_a + \lambda_c)$$

Depois de Arrhenius, vários cientistas, entre os quais destacaremos W. Ostwald e Nernst, completaram a teoria clássica da ionização em solução.

Assim nasceram as equações iônicas e a explicação simples das reações de neutralização e de óxido-redução.

A carga elementar dos iões, correspondente à de um ião monovalente, calcula-se com facilidade pelo quociente de 1 faraday ou 96.500 coulombs pelo número de Avogadro, e coincide, em valor absoluto, com a carga de um eletrão, determinada, p. ex., pela câmara de Milikan.

Um dos maiores serviços que se devem a Arrhenius e W. Ostwald é, sem dúvida, a verificação da applicabilidade das leis do equilíbrio químico às soluções iônicas. Nestas, os iões se encontram em equilíbrio com outros iões ou com moléculas não ionizadas, e qualquer reação está sujeita às leis gerais do deslocamento do equilíbrio.

E' particularmente importante a applicação da lei de Guldberg e Waage.

Considerando, p. ex., a ionização do ácido acético, teríamos:



poderíamos então escrever, em função das concentrações iônicas — número de iões gramas por litro de solução — e das concentrações molares — número de moles não ionizados, por litro de solução:

$$\frac{C\text{CH}_3\text{COO}^- \times C\text{H}^+}{C\text{CH}_3\text{COOH}} = K_a$$

sendo K_a a constante de ionização ou de afinidade do ácido acético, à temperatura da experiência. Em função de α , grau de ionização, achar-se-ia facilmente

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

E' a equação de Ostwald, sendo C a concentração do ácido.

CH_3COOH é um eletrólito binário. Para outros mais complexos, entretanto, é fácil deduzirem-se as expressões correspondentes.

Verifica a experiência que a equação de Ostwald não é aplicável aos eletrólitos fortes; para estes, K varia, não só com a temperatura, mas também com a concentração. Entretanto, os valores de α , determinados, quer por medidas de condutividade, quer pela crioscopia ou fenômenos correlatos, são concordantes.

Milner e Bjerrum, modernamente, baseados nas propriedades óticas das soluções iônicas e na ação catalítica específica dos iões, concluíram que, nas soluções aquosas, os eletrólitos fortes estão to-

talmente ionizados. Os valores de α , aparentemente inferiores à unidade, seriam devidos a uma diminuição de atividade dos iões em relação aos fenômenos osmóticos, eletrolíticos, etc..

Esta anomalia seria provocada por ações eletrostáticas interiônicas, sensíveis em eletrólitos que cream grande concentração iônica. A distribuição dos iões em solução foi calculada por Debye e Hückel.

Guardaremos apenas, como afirmação importante para nós, o princípio da ionização total dos eletrólitos fortes em solução aquosa, hoje universalmente aceito.

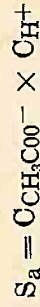
E' fácil verificar-se, pela expressão de Ostwald, que a fôrça de um eletrólito pode ser medida pelo valor de K . E' sempre necessário, evidentemente, comparar corpos referidos ao mesmo átomo ou radical ativo.

No caso de uma solução saturada de eletrólito, teremos a concentração constante, e, portanto, constantes serão ambos os termos da fração que exprime o valor de K .

Ao numerador da expressão, isto é, ao produto das concentrações iônicas ativas, correspondentes a uma solução saturada, dá-se o nome de "produto de solubilidade" do eletrólito no solvente considerado e na temperatura da experiência.

No caso do ácido acético, examinado há pouco, o produto de solubilidade seria representado por

P. de S.
para
ácido acético?



Assim como não é possível (em temperatura constante) aumentar a concentração total de uma solução saturada (salvo o caso de supersaturação), não é também possível nela superar o produto de solubilidade do soluto.

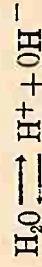
Demonstra-se que, quando se misturam duas soluções de dois eletrólitos contendo um ião comum, a ionização de cada um deles somente não é afetada se as concentrações do ião comum forem iguais em ambas as soluções, antes da mistura. No caso contrário, o grau de ionização do eletrólito da solução que contiver menor teor do ião comum será diminuído, por ação de massa. Este fenômeno tem particular importância no estudo das soluções tampões.

Em virtude do que dissemos a respeito do produto de solubilidade, se a solução que contiver menor concentração do ião comum estiver saturada, haverá separação de moléculas não ionizadas. Se estas formarem um corpo muito pouco solúvel, facilmente conseguiremos a separação física, p. ex., por precipitação ou volatilização. Este processo, importantíssimo em tôdas as aplicações da Química, será convenientemente estudado no 3.º capítulo.

Entre os eletrólitos fracos, deve-se incluir a água, cujo produto de solubilidade é baixíssimo.

↓
não tem sentido

Admite-se, nas teorias clássicas, a ionização



e, portanto,

$$\frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = K'$$

Na água pura ou em soluções diluídas (sempre em temperatura constante) tem-se $C_{\text{H}_2\text{O}}$ praticamente constante, logo $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = K_A = \text{constante}$.

A 22°C, $K_A = 1 \times 10^{-14}$; portanto, para a água pura, $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$.

Quando

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-},$$

diz-se que uma solução aquosa é neutra. Quando a dissolução de uma substância na água lhe altera a relação entre as concentrações hidrogeniônica e oxidrilônica, diz-se que a solução é ácida se

$$C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-},$$

tendo-se, no caso contrário, uma solução básica.

Verificou-se a enorme importância, tanto teórica quanto prática, do equilíbrio ácido-base nas soluções aquosas, que alguns chamam “reação” das soluções.

Como o produto $C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-}$ é constante, na mesma temperatura, é suficiente conhecer-se uma das concentrações; por proposta de Friedenthal, em 1904, convencionou-se exprimir sempre a concentração hidrogeniônica.

Sørensen estudou a questão nas suas aplicações à Bioquímica e desenvolveu extraordinariamente a técnica dos processos para medida de C_H^+

Para simplificar as expressões, propôs o símbolo pH, “expoente hidrogeniônico”, definido como

$$\text{pH} = - \log C_H^+.$$

Este símbolo não só foi adotado universalmente, como critério idêntico foi generalizado para a expressão de outras concentrações e, até, de certas constantes.

} O símbolo
pH?

Um dos capítulos clássicos no estudo do pH é o das variações dêste quando a um ácido em solução aquosa se junta uma base ou vice-versa, isto é, nas reações de neutralização. Reproduzimos na fig. 2 um diagrama de Britton, que elucida perfeitamente o assunto, para o caso de neutralização de ácidos e bases fortes ou fracos com neutralizantes fortes, como é mais usual e conveniente.

Nota-se que as concentrações dos eletrólitos fortes estão indicadas, em cada caso, porque o valor de K , para estes eletrólitos, não é característico, variando com a concentração.

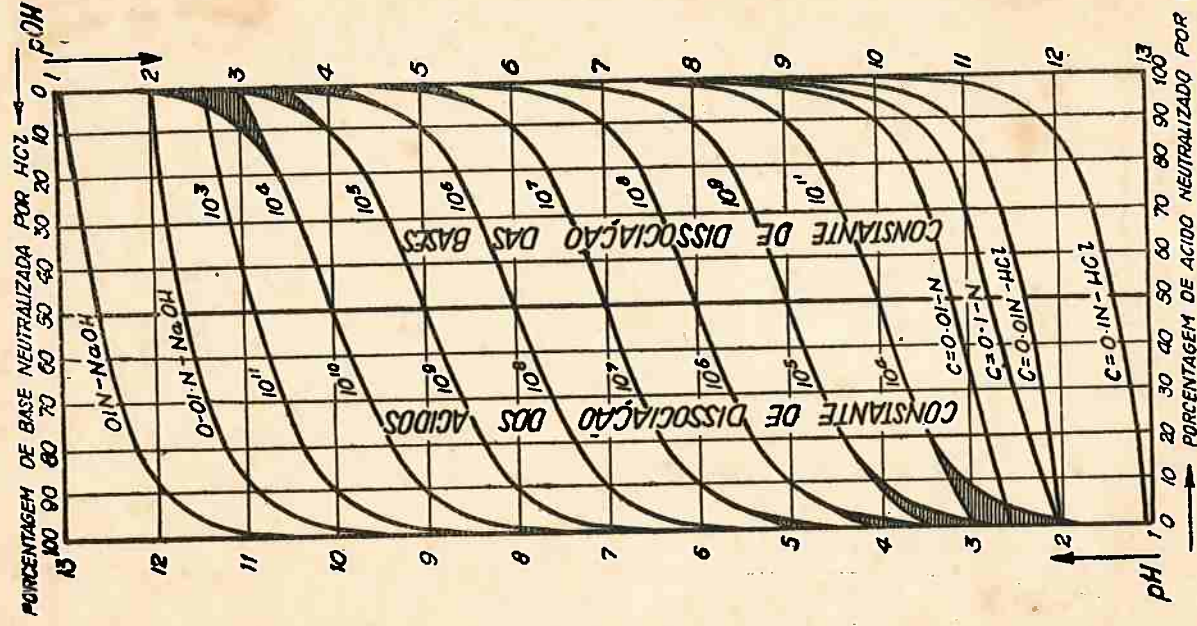


Fig. 2
Apud Britton, Hydrogen Ions, ed. 1932, pg. 144.

Vejam os o que acontece no caso de um ácido fraco, ao qual se junta uma base forte. Supondo que certa quantidade da base BOH já foi adicionada a um ácido fraco AH, formou-se certa quantidade de sal AB e água. Em relação ao ácido fraco, podemos sempre escrever:

$$\frac{C_{A-} \times C_{H^+}}{C_{AH}} = K_a$$

Portanto

$$C_{H^+} = \frac{K_a \times C_{AH}}{C_{A-}} \quad (1)$$

e

$$pH = pK_a - \log \frac{C_{AH}}{C_{A-}} \quad (2)$$

Devemos supor que o sal AB está totalmente ionizado, e que, por ação de massa, foi reprimida a ionização de AH. Esta é desprezível diante da ionização do sal e, em primeira aproximação, C_{A-} mede a concentração do sal formado, assim como, praticamente, C_{AH} é igual à concentração total do ácido.

A expressão será válida, também, para a solução de uma mistura do ácido fraco com sal de anião comum e análoga expressão poderíamos deduzir para uma base fraca neutralizada com ácido forte ou misturada com sal de cátion comum. Da expressão (2), conclue-se facilmente que, para grandes variações da relação $\frac{C_{AH}}{C_{A-}}$, teremos pequenas variações de pH.

Das duas últimas expressões, acha-se

$$\frac{C_{OH^-} \times C_{H^+}}{K_a} = K_{hid}$$

ou

$$\frac{K_A}{K_a} = K_{hid}$$

A equação (a), para um ácido fraco, dá praticamente $C_{AH} = C_{OH^-}$; o sal completamente ionizado permite escrever $C_A = C_{sal}$. Então, acha-se facilmente

$$\frac{C_{OH^-}^2}{C_{sal}} = \frac{K_A}{K_a}$$

e

$$C_{OH^-}^2 = \frac{K_A \times C_{sal}}{K_a}$$

Portanto,

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} \log. pAH - \frac{1}{2} \log. C_{sal}$$

(sendo $\frac{1}{2}$ colog. $K_A = 7$)

e finalmente

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pAH + \frac{1}{2} \log. C_{sal} \quad (3)$$

De maneira análoga acharíamos a expressão de pH para o caso de um sal correspondente a ácido forte e base fraca,

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pBOH - \frac{1}{2} \log. C_{sal} \quad (4)$$

e por caminho um pouco mais longo, para o caso de um sal de ácido e base fracos:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pAH} - \frac{1}{2} \text{pBOH}$$

Denomina-se *grau de hidrólise* à relação $\frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{sal}}}$ ou $\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{sal}}}$, respectivamente, para os casos de sais correspondentes a ácido fraco e base forte ou a ácido forte e base fraca.

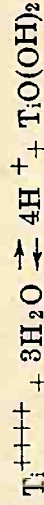
Não insistiremos em casos mais complexos.

Das expressões acima, conclue-se que o grau de hidrólise cresce com a diluição, a não ser em se tratando de sal de ácido e base fracos.

Também a temperatura influe na hidrólise. Constata-se entretanto que, embora as constantes de ionização dos ácidos e bases sejam aumentadas em alta temperatura, é particularmente sensível a variação da constante de ionização da água, e, portanto, do seu produto de solubilidade. Assim, a 100°C, $K_A = 10^{-12}$.

Nas fórmulas acima citadas, então, $\frac{1}{2} K_A$ teria o valor 6 e não 7, a 100°C, e conclue-se facilmente que o grau de hidrólise diminuirá para o caso da fórmula (3), aumentando, porém, para o caso da fórmula (4).

Muitas vezes um dos produtos da hidrólise é insolúvel. E' o caso da hidrólise dos sais de titânio, que forma o ácido metatânico:



Vê-se perfeitamente, pela equação acima, que a diluição facilita a hidrólise, o inverso acontecendo com um acréscimo de C_H^+ . Às vêzes, também, há precipitação devido a reações secundárias.

* * *

A Física nos ensina que uma cadeia aberta de condutores, em temperatura constante, que manifesta em suas extremidades uma diferença de potencial determinável por um eletrômetro, contém pelo menos um condutor de segunda classe.

Um caso simples é o de uma cuba eletrolítica em que uma assimetria provoca uma diferença de potencial entre os eletrodos, constituindo então o que se chama um elemento de pilha — usualmente, uma pilha. Esta diferença de potencial em circuito aberto mede a força eletromotriz ε da pilha em circuito fechado, isto é, quando, ligados os eletrodos externamente por um condutor, a cuba funciona como gerador de energia elétrica. Em regime permanente, se representarmos a intensidade da corrente por i e a diferença de potencial entre eletrodos por $V_a - V_c$, teremos:

$$\varepsilon = (V_a - V_c) - ri \quad (5)$$

sendo r a resistência interna da cuba. O balanço energético é dado por

$$i(V_a - V_c) - i^2r \Rightarrow i \epsilon \quad (6)$$

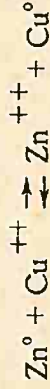
sendo i^2r a potência absorvida no aquecimento do circuito. A expressão (5) mostra-nos que $V_a - V_c$ tende para ϵ quando i ou r separada ou conjuntamente tendem para zero.

Durante a passagem da corrente, a pilha é sede de fenômenos eletrolíticos regidos pelas leis de Faraday, e a diferença de potencial entre os eletrodos é mantida pela energia das reações químicas correspondentes. Se, mantendo-se a diferença de potencial por meio de um gerador externo e funcionando a cuba como um receptor eletrolítico, fôr possível obterem-se reações químicas exatamente inversas daquelas que se observam quando a pilha funciona como gerador, diz-se que ela é reversível, e portanto será reversível, também, cada eletrodo em contato com a solução correspondente, isto é, cada semi-elemento.

Um exemplo de pilha reversível é o elemento de Daniel, assim representado pela sua cadeia de condutores:



Nesta pilha, as soluções estão separadas por material finamente poroso, e a reação iônica reversível característica é:



*sd mostra
depois de
transmissão
sem $\epsilon = i^2r$
 $V_a - V_c$*

Consideremos uma pilha reversível, em funcionamento isotérmico, e tal que r e i sejam suficientemente pequenos para que se despreze o efeito Joule (energia de aquecimento do circuito pela passagem da corrente). Suponhamos, também, desprezíveis quaisquer trabalhos mecânicos efetuados, inclusive aqueles correspondentes a reações químicas. Estaremos então próximos das condições ideais de transformações isotérmicas reversíveis; praticamente, o trabalho elétrico medirá o trabalho máximo. Consideremos, além disto, o caso da passagem de uma unidade de carga no circuito: éste trabalho medirá ϵ . Teremos, então, pelo primeiro princípio de Termodinâmica:

$$-\epsilon = \Delta U - J \Delta Q$$

sendo ΔQ o calor trocado com o ambiente e ΔU a variação de energia total ou interna do sistema. $J \Delta Q$, para o nosso caso, seria dado pela equação de Helmholtz:

$$J \Delta Q = T \frac{\delta \epsilon}{\delta T}$$

onde T é a temperatura absoluta do sistema.

ΔQ pode ser determinado por meio de um calorímetro e ΔU também, se fôr possível medir separadamente o calor da reação química correspondente, em volume constante, ΔQ_v , sendo então $\Delta U = J \Delta Q_v$. Evidentemente, se a f.e.m. ϵ fôr independente da temperatura, ter-se-á simples-

*é a uma
função de
r. Os
dois não podem
ser pequenos
ao mesmo
tempo, sem
que se
seja.*

mente $\epsilon = -\Delta U$. Esta variação, contudo, pode ser determinada pela experiência. Raramente se encontram casos em que as condições acima sejam realizadas. As expressões que vimos têm valor quasi exclusivamente teórico.

Para a interpretação dos fenômenos que se passam nas cubas eletrolíticas, uma teoria notável pelas suas consequências, quasi tôdas confirmadas experimentalmente, é a chamada “teoria osmótica” de Nernst. Supõe este autor que toda substância em contato com um solvente mostra certa tendência, a se dissolver. No caso de um metal em contato com a água, essa tendência se manifestaria por uma “tensão de ionização”, P .

O metal, neste caso, emitiria um número insignificante de catiões que iriam carregar a solução positivamente, e esta carga repelleria novos iões, ficando o metal carregado negativamente. Por outro lado, numa solução iônica em contato com um metal, há sempre uma tendência dos catiões a se depositarem sobre o metal, devida, segundo Nernst, à pressão osmótica destes iões.

No caso particular em que os catiões da solução têm a mesma natureza química que o metal em contato, haverá uma concentração em que a pressão osmótica será numéricamente igual a P , em valor absoluto, servindo-lhe de medida. A diferença de potencial entre o metal e a solução pode então ser calculada em função do trabalho necessário ao depósito de uma ~~valência~~-grama dos catiões sobre o

4701190 -

eletrodo, bastando dividir êste trabalho pela carga transportada, vF , onde v é a valência do ião e F o número de faradays. Suponhamos o caso ideal de soluções diluídas perfeitas e transformações isotérmicas; vamos calcular o trabalho máximo correspondente à passagem de 1 ~~equivalente~~ ^{atome}-grama dos cationes da pressão p à pressão P . Raciocinando como para os gases perfeitos e supondo que sejam, respectivamente, v e V os volumes correspondentes a essas pressões, o trabalho elementar será d $\tau = pdv$ e o trabalho total

$$\tau = \int_v^V pdv = RT \lg \frac{V}{v}$$

ou, pela lei de Boyle — Mariotte,

$$\tau = RT \lg \frac{P}{p}$$

Em função das concentrações correspondentes, pode-se escrever:

$$\tau = RT \lg \frac{c}{C}$$

então

$$\pi = \frac{RT}{vF} \lg \frac{c}{C}$$

C não tem significação física, mas pode ser considerada, em temperatura invariável, como uma constante característica do metal. Costumam-se classificar os metais em função desta constante, ou da pressão P correspondente.

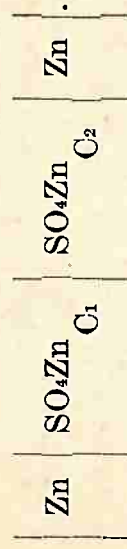
A expressão acima também pode ser deduzida pela chamada “isotérmica de Van t'Hoff”, que dá o valor da afinidade química da reação iônica característica, bastando que, para a sua aplicação, se considere constante a concentração hipotética correspondente à tensão de ionização. A teoria do potencial químico, hoje completada pelos conceitos do potencial eletroquímico de Guggenheim e do potencial eletromotor de Brönsted, permite também uma dedução da mesma expressão para o “potencial de eletrodo”.

E' impossível medir-se diretamente esta diferença de potencial; podem-se apenas efetuar medidas relativas, combinando-se semi-elementos para formar pilhas e medindo-se as forças eletromotrizas das mesmas. Por convenção, adota-se um semi-elemento perfeitamente definido como padrão de potencial zero.

E' preciso notar que o contato de duas soluções iônicas, diferentes, quer pela natureza química dos solutos respectivos, quer devido a concentrações diversas dos solutos, provoca uma diferença de potencial, chamada “de difusão”. De fato, a difusão mútua das soluções vai resultar, à vista da diferença de velocidade dos iões, numa distribuição assimétrica de cargas positivas e negativas, criando-se a tensão elétrica. No caso mais geral, esta diferença de potencial pode ser calculada pela fórmula de Henderson, em função das velocidades específicas dos iões; para casos particulares, há

expressões simplificadas. Não nos preocuparemos, entretanto, com estas fórmulas, porque, na maioria das vezes, o potencial de difusão é desprezível, comparado com as tensões de eletrodos, ou, então, é praticamente eliminado, como adiante veremos.

Uma pilha cuja assimetria reside exclusivamente na diferença de concentração dos eletrólitos denomina-se “pilha de concentração”. Exemplo:



Se desprezarmos a diferença de potencial de difusão, a força eletromotriz será apenas devida à diferença dos “potenciais de eletrodos”. Se chamarmos π_1 e π_2 a estes potenciais e C_1 e C_2 às concentrações correspondentes das soluções em contato, teremos

$$\varepsilon = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{vF} \left(\lg \frac{C_1}{C} - \lg \frac{C_2}{C} \right) = \frac{RT}{vF} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

ε será positiva se tivermos $C_1 > C_2$. De fato, o eletrodo correspondente à concentração maior, pela teoria de Nernst, recebe mais ou emite menos catiões que o outro, carregando-se positivamente em relação a éste. Não discutiremos a teoria hoje admitida para as diferenças de potencial, baseadas

nas duplas camadas e nos níveis eletrônicos, para não sairmos dos limites que nos fixámos.

A pilha de concentração é interessante para o nosso ponto de vista, porque permite calcular uma concentração em função da outra, quando se tenha medido ε . A diferença de potencial de difusão costuma ser eliminada por meio de uma "ponte", solução de eletrólito forte, geralmente saturada, que permite a condução iônica e que não deve reagir com as soluções da pilha; deve ser constituída de iões cujas velocidades de migração sejam quasi iguais. Usam-se geralmente soluções saturadas de ClK ou de NO₃K. As velocidades iônicas de migração para a solução, além de apreciáveis, são praticamente iguais. Verifica-se que as pequenas assimetrias manifestadas no período transitório criam campos que atuam igualmente sobre os iões da ponte concentrada, resultando daí a compensação.

As forças eletromotrizes das pilhas podem ser medidas, p. ex., com o auxílio de um eletrômetro. O método mais cômodo e geralmente usado, porém, é o de oposição, devido a Poggendorf. Neste, as pilhas, embora em circuito fechado, não produzem corrente na ocasião da medida; portanto, $\varepsilon = V_a - V_c$. A calibração do circuito é feita por meio de contatos muito rápidos, de modo a evitar fenômenos de polarização ou mesmo alterações de concentração. No esquema da fig. 3, G₀ e G são galvanômetros e r é uma resistência graduável.

com
pilha pi
problem

que
que
que

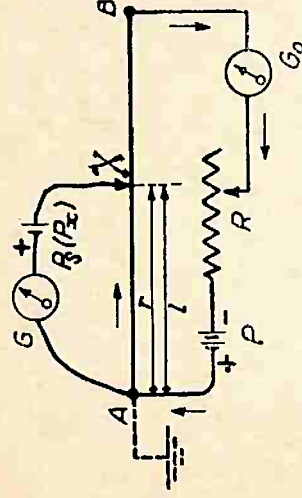


Fig. 3
Apud Perucca, Física Generale, ed. 1937
2.º vol., pg. 608.

Nos aparelhos de construção permanente, G_0 é dispensável. P é um gerador de corrente contínua, P , uma pilha padrão, isto é, de força eletromotriz constante e conhecida. Os dois circuitos APRBA e APXA ~~tem as suas correntes~~ em oposição. Obtido o equilíbrio, substitue-se, sem alterar o circuito APRBA, a pilha P , pela pilha problema, P_x , ajustando-se r novamente até o equilíbrio. Pelas leis de Kirschhoff, calcula-se a força eletromotriz de P_x em função de P , e da relação entre as resistências em r necessárias aos dois equilíbrios sucessivos. Costumam-se usar caixas de resistências (potenciômetro de Clark). A resistência r , por comparação, também pôde ser calibrada diretamente em volts ou em unidades especiais para medir funções importantes de ϵ .

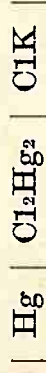
Pode-se também usar o eletrômetro capilar, baseado nas variações de tensão superficial do mercúrio quando este, funcionando como eletrodo, sofre determinadas reações de óxido-redução.

Empregam-se, às vêzes, intensidades de corrente muito baixas, devido à enorme resistência de certos eletrodos. Neste caso, não há galvanômetros suficientemente sensíveis e recorre-se a válvulas termoiônicas amplificadoras. A corrente do circuito principal atravessa a grade da válvula e provoca variações na corrente de placa, observando-se as quedas de potencial nos extremos de uma resistência do circuito de placa, por meio de um galvanômetro sensível.

As pilhas destinadas a medir as concentrações hidrogeniônicas são formadas por dois semielementos especiais, sendo um de potencial constante e fixado convencionalmente, que se chama semi-elemento *de referência*, e outro constituído pelo eletrodo *de indicação*, que mergulha no líquido cuja concentração hidrogeniônica se quer medir. Se as soluções correspondentes diferirem apenas pelas concentrações hidrogeniônicas (supondo os aniões inativos) e se os dois eletrodos forem de hidrogênio, teremos construído uma pilha de concentração, uma vez que o hidrogênio se comporta como um metal em relação aos iões H^+ . A primeira pilha de hidrogênio foi construída por Le Blanc. Nernst mostrou ainda que vários corpos não metálicos se podem comportar de maneira idêntica. O eletrodo de hidrogênio é construído por meio de uma peça de platina maciça recoberta de uma camada de platina porosa, obtida por depósito eletrolítico, posta em presença de hidrogê-

nio gasoso. Quando a pressão do hidrogênio é de uma atmosfera, a 18°C de temperatura, e o eletrodo está parcialmente mergulhado numa solução cuja concentração hidrogeniônica é normal, tem-se o eletrodo padrão a que se convencionou atribuir o potencial zero. Este padrão foi estabelecido por Sörensen, que mediu C_{H^+} por meio da condutividade das soluções.

Poderíamos medir a concentração hidrogeniônica de uma solução dada, formando com ela uma pilha de concentração, com o auxílio de um líquido cujo valor de C_{H^+} seja conhecido, e dois eletrodos de hidrogênio, respectivamente de indicação e de referência. Costumam-se usar, entretanto, outros semi-elementos de referência, de fabricação simples e potencial constante. Entre estes, destaca-se o de calomelano, que se pode representar esquematicamente pela cadeia:



A solução de calomelano é saturada e, portanto, o produto de solubilidade de Cl_2Hg_2 é constante. A concentração dos iões Hg_2^{++} depende então da concentração cloroônica e, consequentemente, desta depende o potencial do eletrodo. Para uma solução de ClK de concentração fixa, teremos um potencial de eletrodo constante. Hoje, usam-se de preferência soluções saturadas de ClK. Estas soluções, comunicando-se com o líquido cujo pH se quer medir, servem ao mesmo tempo de “pontes”.

O eletrodo de hidrogênio, como indicador, funciona apenas mediante uma técnica muito delicada, dependendo as suas indicações da pureza e da pressão constante do hidrogênio, da perfeição com que é obtida a camada porosa de platina, etc.. O potencial somente se fixa depois de várias oscilações, o que dificulta as medidas rápidas e sucessivas. Por outro lado, não pode ser usado em presença de soluções que facilmente desprendem gases ou de substâncias fortemente oxidantes; facilmente perde a sua atividade em contato com certos corpos. Apesar disto, é o que dá medidas mais precisas.

Um eletrodo indicador bastante usado é o de quinidrona, composto orgânico pouco solúvel, que, na água, se dissocia em um número igual de moléculas de quinona e de hidroquinona, segundo a equação:



Os iões hidrogênios da solução, em presença de um eletrodo de platina, podem transformar a quinona em hidroquinona, conforme a equação:



Vê-se facilmente que o potencial do eletrodo, para determinada relação entre as concentrações de quinona e de hidroquinona, dependerá exclusivamente

*hidrogênio e por
de um corpo poroso
etc.*

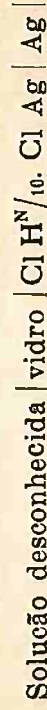
quinidrona

da concentração hidrogeniônica; ora, vimos há pouco que a quinidrona, em solução, produz concentrações iguais de $C_6H_4O_2$ e $C_6H_4(OH)_2$, concluindo-se, portanto, que o potencial do eletrodo, então, depende exclusivamente do valor de CH^+ . Na realidade, verificou-se que fortes concentrações salinas prejudicam o bom funcionamento do eletrodo, podendo-se explicar êste fato pela teoria moderna da atividade das soluções. Também são prejudiciais certas substâncias que podem reagir com os produtos da dissociação da quinidrona, principalmente os redutores e oxidantes fortes. O principal defeito do eletrodo de quinidrona é o seu mau funcionamento em soluções de pH superior a 8,5, pois se formam sais com a hidroquinona, e se altera a relação entre as concentrações dêste corpo e da quinona.

Sem nos determos na descrição de outros eletrôdos indicadores, vamos estudar rapidamente o eletrodo de vidro, de grande importância em nossos dias e usado por nós nas determinações que detalharemos em outro capítulo. Este eletrodo, experimentado por Cremer em 1906, foi estudado cuidadosamente por inúmeros especialistas. A teoria do seu funcionamento é bastante discutida. Na composição do vidro apropriado entram quantidades mais ou menos certas de sílica e óxidos de sódio e de cálcio e parece não haver dúvida quanto ao fato de ser ligeiramente permeável à água. Em-prega-se hoje de preferência o vidro "Corning 015",

sob a forma de uma membrana delgadíssima. Existem no comércio vários tipos, alguns deles formados por membranas presas a tubos de vidro mais resistente, outros protegidos externamente, como os de Michäelis e de Mac Innes e Belcher, outros ainda formados por um tubo terminado em um bolbo de vidro, fabricado com o fim de se obter a máxima resistência mecânica (como o próprio "Corning 015").

A membrana de vidro funciona sempre entre duas soluções, das quais uma de concentração hidrogeniônica preestabelecida e outra de CH^+ desconhecida, a determinar. A solução de CH^+ determinada atua indiretamente sobre um eletrodo metálico. O sistema adotado por Mac Innes e Dole, p. ex., pode ser representado pelo esquema seguinte:



Este sistema costuma ser conjugado com um eletrodo de calomelano, tendo-se então a pilha necessária às medidas.

Segundo certos autores, como Dole e Brönsted, a membrana de vidro é permeável quasi exclusivamente aos catiões H^+ , que vão estabelecer uma diferença de potencial entre as soluções, expressa pela fórmula de Nernst.

Segundo outros, como Haugaard, há uma troca de iões Na^+ e Ca^{++} do vidro com hidrogeniões das soluções ácidas em que se mergulha a membra-

na, quando a mesma é preparada, originando-se duas concentrações de hidrogênio nas paredes externas opostas da membrana; estas camadas atuam, segundo o autor, pelas suas tendências à ionização, de acôrdo com a fórmula de Nernst.

Se fizermos várias medidas de C_H e se compararmos os resultados obtidos, nas mesmas condições, com um eletrodo de hidrogênio e com um de vidro, quando a diferença de potencial entre ambos fôr constante, o eletrodo de vidro poderá ser usado. Bastará conhecer-se a constante referida.

Esta constante é diferente de eletrodo para eletrodo, e é sempre necessário determiná-la. Quando não se exige precisão maior que a de 0,05 unidades de pH, pode-se proceder mais rapidamente, por outro método. Admite-se, e a experiência o confirma razoavelmente, que o potencial de um eletrodo de vidro varia, em relação a pH, na mesma razão que o de hidrogênio. Portanto, se fizermos uma determinação com um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência de calomelano, numa solução de pH conhecido, estaremos aptos a avaliar o pH de qualquer outra solução, por meio da variação de ϵ , usando o mesmo eletrodo de referência.

Estudos minuciosos têm sido feitos por vários experimentadores sobre os limites de aplicabilidade do eletrodo de vidro, destacando-se os de MacInnes e Dole, Dole, Horovitz, e Gardiner e Sanders. As experiências procuraram controlar o intervalo de pH em que o eletrodo é comparável ao

de hidrogênio, variando-se as qualidades e concentrações dos eletrólitos e a temperatura. São sen-

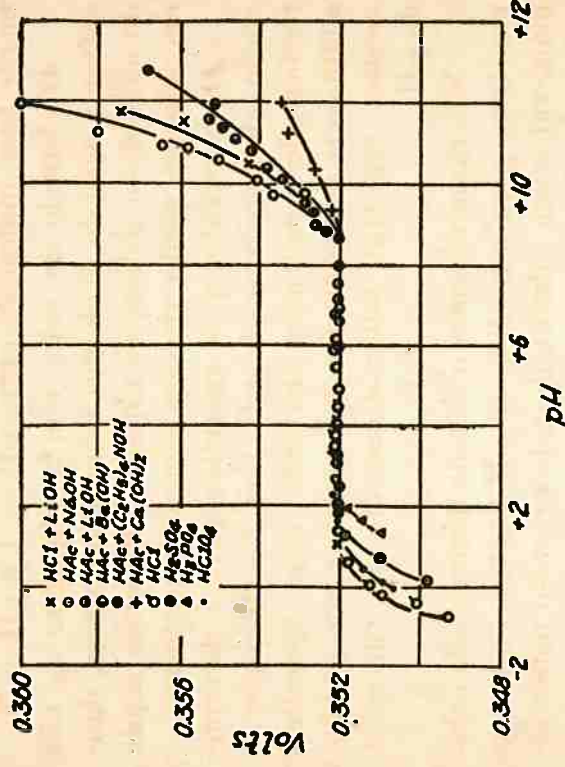


Fig. 4

Apud Mc Innes, Principles of Electrochemistry, ed. 1939, pg. 268.

síveis, mesmo em temperaturas relativamente baixas, os erros devidos ao ião Na⁺. Existem tabelas e diagramas de correção para os vários casos.

Reproduzimos na fig. 4 um diagrama de Mac Innes, mostrando os erros cometidos em presença de vários corpos e em temperaturas usuais, menores que 30°C. Nota-se que os erros decorrentes da presença de certos ácidos se manifestam em valores de pH baixos, acontecendo o contrário com os desvios provenientes das bases.

Pode-se admitir, ^{pois,} que, nas temperaturas usuais e na ausência de ^{oxigênio} ~~CINa~~ em concentração igual ou superior a 3 molar, o eletrodo de vidro dá usualmente boas indicações entre $\text{pH} = 1$ e $\text{pH} = 9$.

O eletrodo de vidro tem a vantagem de não sofrer a ação de oxidantes nem de redutores, dando além disto indicações rápidas. Pode ser usado em soluções muito viscosas e mesmo pastosas.

Os construtores de aparelhos para a determinação eletrométrica do pH têm aperfeiçoado a técnica de construção, havendo hoje aparelhos adaptáveis às instalações industriais e que podem, mesmo, registrar automaticamente as variações de pH .

Não examinaremos o método denominado colorimétrico para a medida de pH porque, cada vez mais, vai sendo substituído pelo processo potenciométrico. Aliás, foi este último que adotamos para as nossas experiências.

ALICE L. M. A. V. 1940-1941
RECEIVED 7-10-41

...

...

...

...

...

CONCEITOS MODERNOS E SUA INFLUÊNCIA NOS VALORES DE pH

Até agora, temos lançado mão exclusivamente da chamada "teoria clássica" das soluções iônicas, admitindo, apenas, fora dos moldes de Arrhenius, Nernst e Ostwald, o princípio da ionização total dos eletrólitos fortes. Entretanto, este princípio também poderia ter sido adotado, simplesmente, como constatação experimental, em virtude de certos fenômenos que dependem apenas das concentrações iônicas.

A discordância entre as concentrações assim observadas e aquelas obtidas pelo cálculo, em função de certas grandezas (p. ex., a condutividade das soluções) foram explicadas, por Milner, Bjerrum e outros, como devidas a ações eletrostáticas interiônicas, conforme já tivemos ocasião de dizer.

G. N. Lewis procurou determinar parâmetros que, substituídos às concentrações, nas equações características, estivessem de acordo com a experiência em qualquer caso. Sem entrar nos detalhes da teoria de Lewis, estudaremos apenas as noções essenciais sobre a *atividade* iônica.

Esta grandesa é definida por considerações termodinâmicas.

Consideremos a energia livre de Gibbs, $G = U - TS + pv$, conhecida comumente como *potencial termodinâmico a pressão e temperatura constantes*, ou simplesmente, *potencial termodinâmico*. A sua variação elemental, num sistema aberto, será, como sabemos

$$dG = vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \mu_n dn,$$

com dn_i a quantidade elemental da substância *i* trocada com o ambiente e μ_i um fator determinado pela natureza do sistema e da substância; verifica-se então que μ_i , pela arbitrariedade dos acréscimos, é a derivada parcial $\frac{dG}{dn_i}$ do potencial termodinâmico em relação às massas trocadas. E' o *potencial químico* da substância *i*.

Demonstra-se que, se numa mistura de dois corpos se procede, reversivelmente e em pressão e temperatura constantes, a uma variação de concentrações, a variação de potencial químico de qualquer um dos ~~corpos~~ ^{componentes} é dado por

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (1),$$

sendo C_1 e C_2 , respectivamente, as concentrações primitiva e final do corpo na mistura e μ_2 e μ_1 os

potenciais químicos correspondentes. Se considerarmos o caso especial em que, nas condições primitivas, o corpo era puro, teremos $C_1 = 1$ e

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \lg C_2$$

que poderemos escrever

$$\mu_2 = RT \lg C_2 + \mu_1$$

E' fácil verificar-se que μ_1 depende exclusivamente da temperatura e da pressão do sistema. Substituindo a concentração pela atividade e considerando μ_1 como uma constante K_1 , teremos a equação

$$\mu_2 = RT \lg a + K_1$$

que define a atividade como uma grandeza dependente apenas da concentração. De um modo mais geral, escrevemos

$$\mu = RT \lg a + K$$

A atividade pode ser ligada à concentração pela relação $a = f \times C$, sendo f o chamado coeficiente de atividade da substância no meio e nas condições da experiência. Este coeficiente nos permite a medida do afastamento da substância das condições ideais, sendo a expressão (1) aplicável apenas ao caso de misturas de corpos de natureza

química semelhante, como, p. ex., uma mistura de tolueno e benzeno. Levando em conta o caráter geral do conceito de atividade, poderemos aplicá-lo às expressões que examinámos anteriormente, entre as quais a equação de Ostwald para o equilíbrio iônico e a expressão de Nernst para o potencial de eletrodo. O valor de f pode ser determinado em função da concentração e de outras grandezas, em certos casos, por cálculos simples, e, de um modo mais geral, pelas expressões deduzidas por Debye e Hückel, partindo dos conceitos modernos da energética.

Acontece que todos os valores de pH até hoje tabelados são referidos às determinações de Sörensen. Este calculou o potencial de eletrodo padrão, para $\text{CH}^+ = 1$, baseado em valores de concentrações iônicas medidas por condutividade.

Ora, pelo que vimos há pouco, o potencial de eletrodo não depende das concentrações e sim das atividades iônicas, e estas não podem ser medidas por condutividade.

Seria lógico que se referissem as tabelas às atividades iônicas, estabelecendo o potencial padrão para a atividade unitária. Teríamos então o ex-ponte hidrogeniônico em função da atividade, o qual poderia ser representado por paH . Cálculos baseados em medidas precisas de coeficientes de atividade mostram que se pode escrever:

$$\text{paH} = \text{pH} + 0,04$$

Como os resultados de Sørensen são comparáveis entre si e como a diferença 0,04 de pH é pequena, costumam-se ainda adotar os valores determinados de acôrdo com a teoria clássica, pelo menos no que se refere a Química Aplicada.

Note-se que a expressão acima é válida apenas a 18°C ou nas suas vizinhanças, porquanto o coeficiente de atividade varia com a temperatura.

Só com a temperatura?

Vale para todos as concentrações
e em qualquer solução?

**OBRAS CONSULTADAS DURANTE A CONFECCAO
DOS DOIS PRIMEIROS CAPTULOS**

- Prof. Ribeiro Costa — Notas de aulas.
Bruhat — Cours de Thermodynamique, Paris, 1933.
Poincaré — Thermodynamique.
Fabry — Éléments de Thermodynamique, Paris, 1938.
Jager — Física Teórica, Barcelona, 1926.
Perucca — Física Generale e Sperimentale, Torino, 1937.
Bruhat — Cours d'Électricité, Paris, 1930.
Ponsinet — Principes de l'Électro-Chimie, Paris, 1927.
Grube — Elektrochemie der Lösungen, Dresden, 1922.
Mac Innes — The Principles of Electrochemistry, N. York, 1939.
Gurney — Ions in Solution, Cambridge, 1936.
Dubrisay — Chimie Générale, Paris.
Nernst — Traité de Chimie Générale, Paris, 1912.
Washburn — Physical Chemistry, N. York.
Gay — Cours de Chimie Physique, Paris, 1934.
Brönsted — Physical Chemistry, Londres, 1937.
W. Lewis — Traité de Chimie Physique, Paris, 1921.
Pascal — Traité de Chimie Minérale, Paris, 1933.
Hogness e Johnson — Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium, N. York, 1927.
Willard e Furman — Quantitative Analysis, N. York, 1936.
Kolthoff e Furman — Volumetric Analysis, N. York, 1928.

Kolthoff e Furman — Potentiometric Titrations, N. York, 1928.

Kolthoff — La Détermination Colorimétrique de la Concentration des Ions Hydrogène, Paris, 1926.

Clark — The Determination of Hydrogen Ions, Baltimore, 1922.

Britton — Hydrogen Ions, Londres, 1932.

Dérivé — Les Applications Industrielles du pH, Paris, 1935.

Jorgensen — Théorie, Mesure et Applications du pH, Paris, 1938.

Dole — Measuring pH with Glass Electrodes — 1937
Guggenheim — J. Am. Ch. Soc. — 52 — 1930

Dole — J. Am. Ch. Soc. — 53 — 1931 e 54 — 1932

Haugaard — Z. Physik. Ch. — 160 — 1932.

Gardiner e Sanders — Ind. Eng. Ch. An. Ed. — 9 — 1937.

International Critical Tables — N. York — 1929.

O CONTROLE DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS PELO pH. TRABALHOS DE BRITTON E OUTROS AUTORES

Um hidróxido insolúvel pode ser precipitado das soluções dos respectivos sais por hidrólise, formando-se ao mesmo tempo cátions H^+ . Portanto, se juntarmos à solução uma base forte, facilitaremos a hidrólise, que poderá ser total.

Isto resultará em um acréscimo da concentração oxidriliônica, e o produto de solubilidade do hidróxido em questão regulará a precipitação. Este fenômeno será afinal dependente de COH^- e, portanto, do pH da solução, e poderá ser controlado por um aparelho que permita medidas frequentes do expoente hidrogeniônico.

Os primeiros trabalhos notáveis a tal respeito foram os de Hildebrand, embora este autor haja estudado somente os compostos dos metais de terras raras. Incomparavelmente mais completos e interessantes são os trabalhos de Britton, publicados no "Journal of the Chemical Society" de Londres e constituindo um capítulo do livro "Hydrogens Ions". Estes estudos são citados em todas as obras que se referem ao assunto. Paralela-

11/12/10
L. O. V. L.

?

?

aparelho

medidas

controlado

que mede

mente à precipitação das bases, Britton estudou a dos sais básicos.

Façamos uma síntese do que diz o autor de "Hydrogen Ions".

Em primeiro lugar, considera a importância do conhecimento exato das constantes de ionização das bases pouco solúveis, para se exprimirem matematicamente as reações de neutralização correspondentes. Tais constantes, diz o autor, não podem ser calculadas pelas equações comuns referentes à hidrólise, porque as bases podem formar colóides, impedindo a verificação do momento exato em que se separam.

Processos baseados em diversos fenômenos não deram resultados comprovantes.

E' curiosa a ordem de precipitação dos hidróxidos por quantidades crescentes de álcalis; o assunto não mereceu a devida atenção, a não ser por parte de Hildebrand.

Considerando que o produto de solubilidade depende das concentrações do catião correspondente e de COH^- , se a concentração do catião variar pouco, como acontece nas soluções geralmente empregadas em Química Analítica, a precipitação vai depender quasi exclusivamente de COH^+ . Este critério serviria também para uma classificação das forças das bases, paralelamente aos valores dos seus produtos de solubilidade.

Expõe a seguir os resultados esparsos de alguns autores e grande quantidade de observações

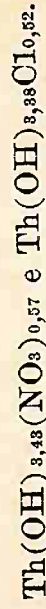
próprias. Consistem estas no estudo das variações de pH em função do número de cm^3 de bases fortes adicionadas, anotando-se os fatos mais interessantes que se passam no decorrer do processo. Apresenta vários diagramas correspondentes à precipitação de muitos hidróxidos, quasi sempre por meio de soluções de NaOH , com aspectos bastante característicos. Notam-se quasi sempre inflexões das respectivas curvas, com mudanças de direção bastante acentuadas nos pontos correspondentes ao início e ao fim de cada precipitação. Durante as precipitações, há variações pequenas de pH, correspondendo a trechos das curvas quasi em patamar.

Nota Britton que, antes das precipitações francas, isto é, da aglomeração perfeita dos precipitados, há muitas vezes turvações mais ou menos intensas, principalmente nos casos de bases que comumente mostram facilidade em formar colóides.

Às vezes, mesmo nas soluções em que não existe excesso de ácido, são necessárias quantidades notáveis de reagentes para que se inicie a precipitação; Britton atribue este fenômeno, já observado por outros químicos, à formação de sais complexos solúveis.

O autor também nota que as precipitações terminam, quasi sempre, antes de se terem juntado as quantidades de base forte exigidas pelas equações estequiométricas de neutralização. Este fato é devido, segundo o autor, a não ser o precipitado cons-

tituído por hidróxidos puros, e sim por sais bázicos complexos, conforme demonstra a análise desses precipitados. Diz Britton que as percentagens de aniões contidos neles são por demais consideráveis para serem atribuídos a simples fenômenos de adsorção. Assim, p. ex., as fórmulas dos precipitados obtidos a partir de nitrato e cloreto de Th seriam, respectivamente:



Reproduzimos, na fig. 5, um diagrama de Britton correspondente a hidróxidos (?) de vários metais.

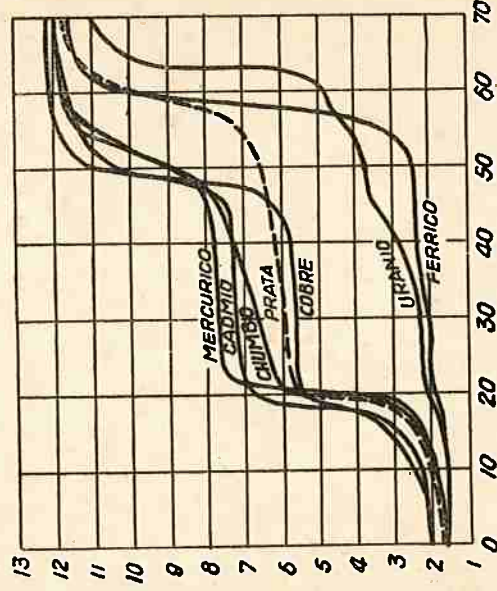


Fig. 5
Apud Britton, op. cit., pg. 324

Em relação à influência das concentrações primitivas dos sais em solução, Britton estuda um tanto

rapidamente o assunto, citando os trabalhos de alguns autores e procurando relacionar os valores de pH em que se iniciam as precipitações com as concentrações primitivas e os produtos de solubilidade das bases correspondentes.

Referindo-se às possibilidades de alterações nos fenômenos de precipitação, atribuíveis aos diferentes aniões dos sais primitivos, mostra que a qualidade desses aniões não influe sensivelmente, a não ser no caso em que elles podem facilitar a formação de colóides.

Passa em seguida a analisar a possibilidade de separação das bases insolúveis entre si, pelo controle do pH de precipitação, dizendo que, de um modo geral, esta separação é exequível, podendo-se filtrar sucessivamente cada precipitado. A dificuldade do processo reside apenas na proximidade dos valores de pH necessários às precipitações e na precisão dos métodos de controle. Cita algumas separações usadas em Química Analítica e baseadas neste principio. Na figura 6, reproduzimos um diagrama correspondente a algumas separações efetuadas por Britton, podendo-se referir as curvas ao pH de precipitação de outras bases. Como se vê, o autor somente efetuou separações nos casos mais fáceis.

Calcula Britton, depois, algumas constantes de ionização, relacionando-as com as forças das respectivas bases.

Em outros capítulos, estuda a precipitação de sais básicos, provenientes da adição de carbonatos, silicatos e outros sais alcalinos a soluções de vários cátions. Os precipitados obtidos são agora sais básicos dos ânions correspondentes aos sais alcalinos adicionados.

O estudo é muito detalhado e, entre outras observações interessantes, sobressai a coincidência

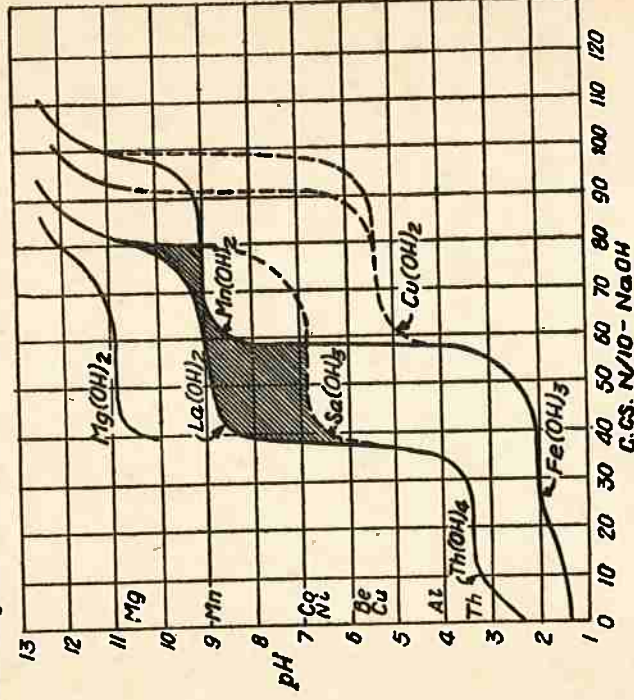


Fig. 6

Apud Britton, op. cit., pg. 330

dos valores de pH, no início de precipitação dos sais básicos, com os das bases correspondentes.

Como se vê, embora constituindo um trabalho memorável, que servirá de arcabouço a qualquer

outro estudo referente ao assunto, as observações de Britton têm em vista principalmente as aplicações à Química Analítica e à discussão das propriedades gerais das bases e sais básicos.

Para o nosso ponto de vista, seriam necessários mais detalhes no que diz respeito à influência das concentrações dos líquidos primitivos e dos reagentes adicionados, e o estudo mais completo da possibilidade de separação das bases entre si, pelo controle do pH.

Britton não dispunha, também, de aparelhamento conveniente para determinações com substâncias fortemente oxidantes, usando, nestes casos, o eletrodo de oxigênio; por isto, procurou salientar a necessidade de novos estudos sobre os casos difíceis. Na maioria das vezes, e sempre que possível, utilizou-se do eletrodo de hidrogênio, razão pela qual, talvez, os seus diagramas sejam tão precisos.

Faremos agora, dentre outros trabalhos que nos foi dado consultar, o resumo das conclusões mais interessantes a que chegaram outros autores.

Bowles e Partridge estudaram a precipitação dos hidróxidos de terras raras por NaOH, concluindo pela impossibilidade de separá-los entre si, exceção feita para o hidróxido de Ce, que apresenta razoável diferença no valor de pH de precipitação em relação aos outros. Trabalhando com cloratos e sulfatos, verificaram que o início de precipitação tem lugar em valores de pH ligeiramente

mais baixos no caso dos sulfatos, provavelmente devido à formação de colóides pelos cloretos.

Moyer e Remington citam alguns autores que determinaram com precisão os valores de pH na precipitação final de várias bases, concluindo pela facilidade de separação das mesmas. Moyer e Remington, entretanto, estudando a influência do pH na separação de alguns cátions, por precipitação com hidroxiquinoléina, verificaram que esta se pode dar em valores de pH anormais, na presença de outros cátions. Este fenômeno se processa de modo tal, que as quantidades de um precipitado *B* que podem ser retidas por outro *A*, tomadas em função das concentrações crescentes dos cátions de *B* na solução primitiva, aumentam a princípio, para depois se tornarem constantes, segundo uma isotermica de adsorção. Supomos que, neste caso, *A* precipita em pH mais baixo que *B*.

Trabalho notável é o de Bachelet, intitulado “Sobre a ação do pH no arrastamento e na concentração dos radioelementos”.

A separação dos radioelementos entre si é às vezes bastante difícil. Adicionam-se, então, às misturas elementos não radioativos, de propriedades muito semelhantes às dos mesmos, de modo a arrastá-los nas suas transformações. Assim, separa-se o Ra de misturas complexas, arrastando-o, na cristalização fracionada, pelo seu semelhante Ba, ou precipitam-se ambos sob a forma de sulfatos. Ob-

tém-se, desta maneira, uma concentração do radioelemento.

Bachelet experimentou o arrastamento pela precipitação fracionada dos hidróxidos, controlada pelo pH. Entre outros casos, tentou a concentração de UX, isótopo do Th, arrastando-o por meio de bases cujo pH de precipitação é próximo do correspondente ao hidróxido de Th.

Empregando um eletrodo de vidro associado a um de calomelano, Bachelet experimentou o arrastamento pelos hidróxidos de Al e de Fe, chegando a resultados muito interessantes.

As soluções complexas de que o autor partia continham sais de U e tratava-se de impedir a precipitação conjunta do U e do UX, devendo êste, possivelmente, ser arrastado pelo Al. Bachelet diz ter verificado que somente é possível obter grandes quantidades de $\text{Al}(\text{OH})_3$, contendo o hidróxido de UX, quando as quantidades de Al_2O_3 e U_3O_8 contidas na solução primitiva são equivalentes, considerando esta observação como de caráter geral. Nota-se que os valores de pH de precipitação dos hidróxidos respectivos são muito próximos para o Al e o Th, ao passo que para o U já é mais alto.

De grande interesse para nós são os resultados que Bachelet diz ter conseguido no arrastamento por $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em que era necessária, evidentemente, a separação desta base do hidróxido de U. O autor verificou que, juntando-se à solução complexa a quantidade de NaOH necessária à obtenção de um

colóide férrico, no intervalo compreendido entre $\text{pH} = 2,6$ e $\text{pH} = 2,8$, basta aquecer-se este colóide para se obter a sua aglomeração, podendo-se filtrá-lo em seguida e conseguindo-se a separação perfeita, com arrastamento do UX pelo hidróxido férrico.

NOSSA CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO E DA SEPARAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS CONTROLADAS PELO pH.

Propusemos-nos estudar experimentalmente a questão sob um ponto de vista geral, procurando estabelecer princípios, ou, pelo menos, regras práticas que nos pudessem auxiliar em alguns problemas industriais.

Dada a escassez de tempo e a complexidade do assunto, resolvemos trabalhar apenas com alguns sais que, além de apresentarem, em certos casos, propriedades químicas bastante diversas, podem também servir de fundamento a alguns processos técnicos.

Escolhemos, então, sais de Fe, Ti, Al, Ni e Cu. Demos preferência aos sulfatos, pelo seu emprego mais comum e barato na técnica e porque mais facilmente formam colóides. Na exposição do presente capítulo, citaremos dados numéricos e reproduziremos alguns diagramas por nós obtidos, a título de exemplos, deixando porém de detalhar todos os resultados para não tornar o trabalho por demais extenso.

o motivo não é este

*Quem
emprego
tempo?*

*emprego
tempo?*

Para o contrôlo do pH, usámos um aparelho potenciométrico "Coleman", tipo comercial, com eletrodo de vidro, conjugado com um de calomelano; sempre que possível as medidas foram controladas por meio de um eletrodo de quinidrona. O aparelho era constantemente calibrado, por meio de duas soluções tampões, cuidadosamente preparadas e aferidas. Cada determinação típica foi repetida algumas vezes, em condições o mais possível idênticas, e cada resultado parcial foi fixado pela média provável dos resultados. Após a adição de cada parcela de reagente, procedíamos a violenta agitação, para homogeneisar o sistema.

Procurámos estudar alguns fatores que nos pareceram dever influir sensivelmente na precipitação.

Começámos por fazer alguns diagramas, variando as concentrações dos sais dissolvidos.

Devemos notar que Britton cita alguns exemplos a êste respeito. Reproduzindo determinações feitas com soluções de sulfato de cobre, em que eram sensíveis as variações do pH no início da precipitação e do aspecto das curvas correspondentes, Britton relacionou os valores de pH com o produto de solubilidade do sal. Expôs também resultados obtidos com soluções de um sal de Th, notando que as variações de pH no início da precipitação, neste caso, são muito pouco sensíveis. Atribuía o fato à tetraavalência do Th. O exame do produto de solubilidade do hidróxido respectivo, explica Britton,

mostra que, para a variação de 1 atomo-grama de Th, é necessário um número menor de oxidriliões, para manter o produto de solubilidade constante, que no caso do cobre.

As nossas experiências confirmaram a variação do pH de precipitação devido a teores diferentes, mostrando também que as diferenças se vão tornando tanto menos notáveis, para as mesmas variações de concentração, quanto mais diluídos são os sistemas. Isto pode ser verificado, pelo diagrama de Britton para o SO_4Cu , embora o autor não tivesse chamado a atenção para o fato. As diferenças pequenas notadas para o caso do Th devem, pois, ser atribuídas igualmente à grande diluição das soluções empregadas por Britton.

Para esclarecer a questão, reproduzimos alguns diagramas por nós obtidos. Na fig. 7, a curva A corresponde à precipitação de 16 cm^3 de uma solução aproximadamente normal de SO_4Cu com uma solução normal de NaOH e a curva B representa a mesma operação com as mesmas soluções diluídas 10 vezes. Na fig. 8, a curva A corresponde à neutralização de 10 cm^3 de uma solução de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ contendo $23 \text{ mgrm. de Fe por cm}^3$, por meio de uma solução normal de NaOH. As curvas B e C foram obtidas diluindo, respectivamente, 10 e 100 vezes, as mesmas soluções. Vê-se que, nas diluições por nós empregadas, é possível obter-se variações de pH praticamente idênticas com solu-

ções de Cu^{++} e de Fe^{+++} , apesar da diferença de valência entre ambos.

Estudámos, em seguida, a influência da variação de concentrações das bases adicionadas sobre

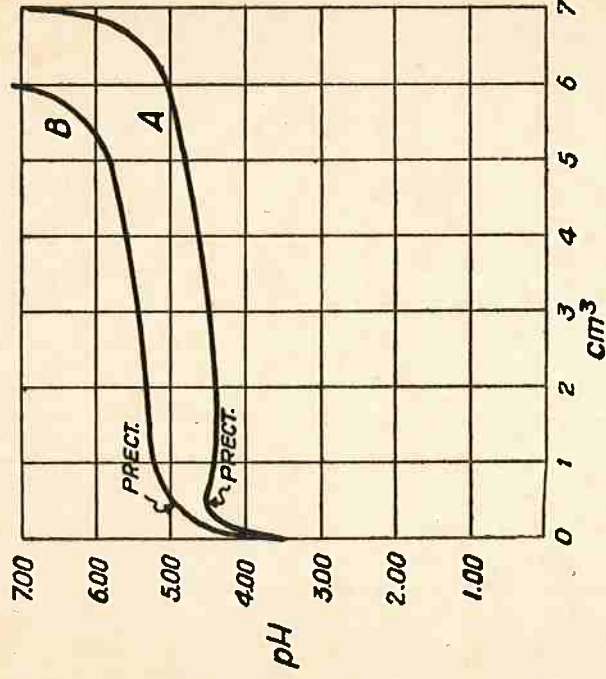


Fig. 7

o fenómeno de precipitação. Juntando-se, a determinada solução de sal, soluções alcalinas de concentrações diferentes, é provável que as mesmas porções de álcali não vão produzir as mesmas quantidades de hidróxido insolúvel. Com efeito, a adição de soluções alcalinas mais concentradas corresponde também a uma concentração maior de todo o sistema. Deve haver, portanto, influência sobre o pH de início de precipitação, como no caso anterior.

não é preciso
é unitário.

A experiência demonstrou-nos claramente esta influência, notando-se um sensível abaixamento do pH de precipitação com o emprego de soluções

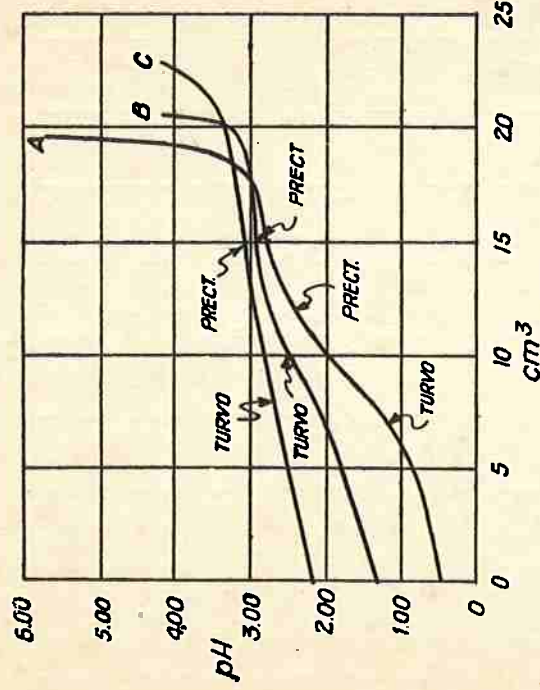


Fig. 8

alcalinas mais concentradas. Nota-se, além disto, que, na maioria dos casos, os aspectos das curvas obtidas com a mesma solução de sal são muito semelhantes.

Um exemplo do que dizemos pôde ser verificado pela fig. 9, em que a curva A corresponde à precipitação de 10 cm.³ de uma solução contendo 14 mgr. de (SO₄)₃ Al₂ por cm.³, com o auxílio de uma solução normal de NaOH, e a curva B representa a neutralização do mesmo volume da mesma solução aluminosa, por meio de uma solução decinormal de NaOH.

que precipita
de lin. por cm.³!

Alumina
14 mgr.
10 cm.³

Trabalhando com soluções muito concentradas, principalmente quando há certa facilidade na formação de colóides, nota-se que, antes de aparecer

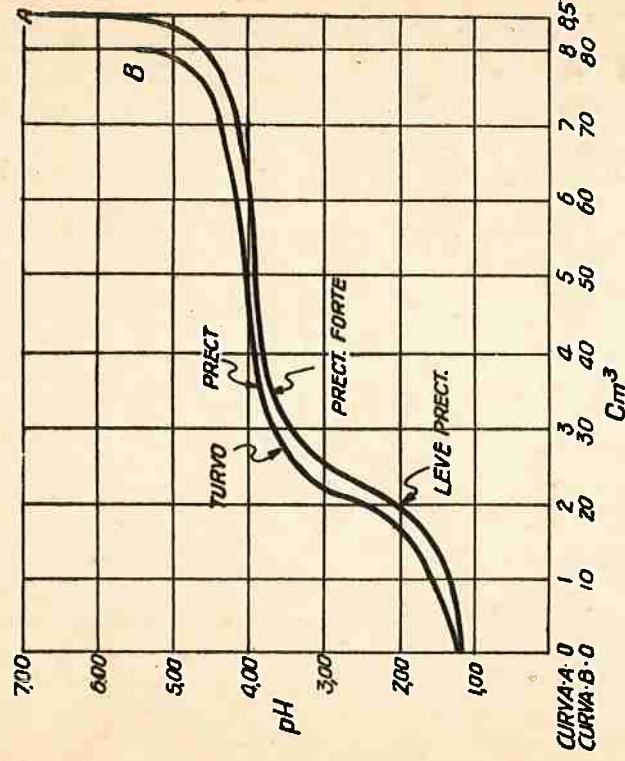


Fig. 9

um precipitado franco, o sistema se torna turvo e esta turvação aumenta gradativamente com a adição do álcali. Às vêzes aparece uma suspensão que torna o sistema completamente opaco, e somente em determinado valor de pH o precipitado se aglomera por completo. Este fenômeno pode ser explicado pela adsorção de aniões da solução pelo precipitado; a adição de oxidriliões permite chegar ao ponto isoeletrico, em que se verifica a coagulação.

Nas soluções diluídas, também se manifestam pequenas turvações, geralmente insignificantes diante da massa do precipitado aglomerado que se obtém em pH mais alto. Nas soluções concentradas, porém, a massa em suspensão é notável, cresce continuamente e pode acontecer que a aglomeração do precipitado só tenha lugar no pH final de precipitação, isto é, quando todo o hidróxido está separado. Reproduzimos na figura 10 um diagrama característico, que obtivemos juntando uma solução N/2 de NaOH a 10 cm.³ de uma solução contendo 19 mgrm. de Al₂O₃ por cm.³.

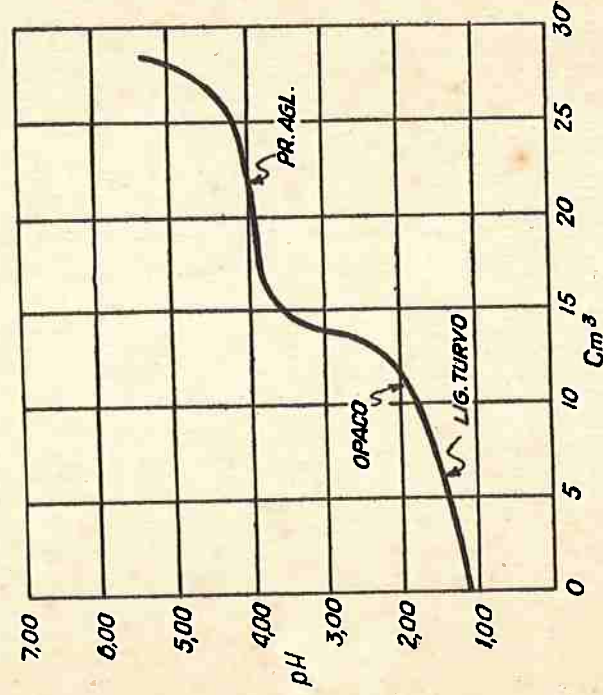


Fig. 10

Importante é o que observámos quando experimentávamos a influência da concentração das soluções alcalinas: a possibilidade de eliminar as suspensões e colóides. As soluções de alto teor em álcali, mesmo quando adicionadas a soluções bastante concentradas, provocam a formação de hidróxidos bem aglomerados, como se pode verificar pelas anotações da fig. 9.

As considerações que fizemos sobre a hidrólise, no primeiro capítulo, permitem-nos afirmar que o aquecimento deve facilitar o fenómeno.

Várias vezes experimentámos o processo, controlando o pH antes do aquecimento e depois do arrefecimento. Desta maneira, conseguem-se precipitados completos em valores de pH mais baixos que os correspondentes ao término de precipitação normal. Além disto, o aquecimento provoca a aglomeração dos precipitados. Em certos casos, como acontece, p. ex., com Ti, a simples diluição provoca a hidrólise, como é conhecido.

Finalizando estas considerações, convém notar que controlámos sempre os valores de pH correspondentes a precipitações completas nos casos estudados. As variações bruscas de pH, que indicam as precipitações finais para o mesmo sal, em concentrações diferentes, não coincidem, como é fácil verificar pelos diagramas. Observámos, entretanto, que, após filtração dos precipitados, as últimas porções do metal desaparecem sempre em valores muito próximos de pH. Assim acontece entre pH

*no líquido
como no A.*

Marçac.

= 5,8 e $\text{pH}=5,9$ para o cobre, tendo-se para o alumínio valores que oscilam entre 4,6 e 4,8.

À vista destes resultados, podemos esboçar algumas regras para a precipitação dos hidróxidos insolúveis por meio do contróle do pH , como vamos expor abaixo:

1.^a — O início da precipitação terá lugar num pH tanto mais baixo quanto mais concentradas forem a solução salina e a do álcali adicionado.

2.^a — As diferenças do pH de início de precipitação serão tanto menos sensíveis quanto maior fôr a ordem de diluição das soluções.

3.^a — Em sistemas salinos concentrados, podem aparecer fortes suspensões antes da aglomeração dos precipitados; estas suspensões evitam-se, pelo menos parcialmente, usando-se soluções alcalinas concentradas ou aquecimento.

4.^a — A precipitação final a frio tem sempre lugar em valores de pH muito próximos.

3.^a — O aquecimento, quando já se iniciou a hidrólise, permite continuá-la até o fim, sem auxílio de qualquer base; facilita, além disso, a aglomeração dos precipitados e abaixa o pH de precipitação final.

Não houve tempo para fazermos um estudo sistemático de outros fatores interessantes, como sejam a formação de colóides na presença de certos aniões, a precipitação por meio de bases de natureza variável e a precipitação de sais básicos.

Como relatório de aluno leisonho, serve...

mas é 5,8 e 5,9
então a precipitação
de cobre é mais baixa
do que a do alumínio
porque a solubilidade
do hidróxido de cobre
é menor que a do alumínio
com o "pH" 5,8
do cobre é 5,9
do alumínio é 4,6 e 4,8
Bom trabalho.
Sobre o ácido?
quem é o metal?

A PRECIPITAÇÃO FRACIONADA DE HIDRÓXIDOS

Passemos agora ao estudo da possibilidade de separação dos hidróxidos entre si, de acôrdo com as considerações precedentes.

Se admitirmos que as regras de precipitação expostas acima são válidas para o caso da separação, poderemos estudar o assunto em relação ao valor de pH no início e no fim da precipitação de cada hidróxido a separar. Para isto, suporemos que o pH de precipitação final é constante para determinado hidróxido, à mesma temperatura.

Sejam dois hidróxidos *A* e *B*, que pretendemos precipitar separadamente de uma solução, juntando quantidades crescentes de um álcali. Suponhamos que a precipitação de *A* tem lugar em pH mais baixo que a de *B*. Se o pH de precipitação final de *A* é distante de uma ou mais unidades do pH de início de precipitação de *B*, mesmo que a solução correspondente a êste seja concentrada, a separação é fácil.

Muito mais complexo é o caso em que os dois valores de pH acima referidos são muito próximos,

Se é fácil, como pode ser complexo?

ou, o que ainda é peor, quando uma parte da precipitação de *A* coincide com a de *B*.

Vejam os quais as indicações que as regras de precipitação estabelecidas nos sugerem, para obtermos bons rendimentos.

Para facilitar o estudo, suponhamos que se trate de soluções em que as concentrações relativas dos sais correspondentes a *A* e a *B* podem apresentar diferenças consideráveis, e vejamos o que se pode esperar dos casos mais típicos.

1.º) Solução muito concentrada no sal correspondente a *A* e pobre em catiões de *B*. Neste caso, *A* precipitará desde valores bastante baixos de pH e a precipitação de *B* só deve aparecer juntamente com as últimas porções de *A*; será possível abaixar o pH da precipitação final de *A* por aquecimento. Entretanto, haverá possivelmente uma adsorção de *B* pelo precipitado e o rendimento em *B* poderá ser insignificante.

2.) Caso inverso do precedente. Como o pH de início de precipitação de *B* é muito baixo e o de *A* é alto, há probabilidade de coprecipitação.

3.º) Solução concentrada em catiões, tanto de *A* como de *B*. Sendo baixo o pH de início de precipitação de *B*, haverá ainda forte coprecipitação, além do provável aparecimento de colóides e suspensões grosseiras.

4.º) Solução diluída, tanto em catiões de *A* como de *B*. Neste caso, a precipitação de *B* terá início em pH relativamente alto, com menor pro-

} *E a de B
mas a de A.*

babilidade de coprecipitação. O corpo A, em muitos casos, poderá ser completamente precipitado em pH mais baixo, com o auxílio de aquecimento ou adicionando-se uma solução alcalina concentrada. Haverá menor probabilidade de aparecimento de colóides.

Como vemos, as condições mais favoráveis correspondem nitidamente ao 4.º caso examinado. Isto talvez explique a constatação feita por Bachelet de que a separação de dois hidróxidos, cujos valores de pH de precipitação são muito próximos, somente é possível quando as concentrações são equivalentes. Isto é tanto mais provável quanto Bachelet se refere a um caso em que as concentrações são de 2 gr. por litro, isto é, bastante baixas.

A variação do pH de início de precipitação pode ter concorrido para a precipitação prematura referida por Moyer e Remington e atribuída pelos autores exclusivamente à adsorção.

Os casos que examinámos acima correspondem a condições muito especiais, porém esclarecem bastante a questão que nos preocupa, pelo menos sob o ponto de vista qualitativo.

Embora não tenhamos podido fazer um estudo sistemático do assunto, todas as separações que tentámos confirmaram as nossas previsões. Assim é que obtivemos, com relativa facilidade, a separação dos hidróxidos de cobre e de níquel, empregando concentrações equivalentes de ambos os cátiões. Como, em soluções normais, o pH corres-

pondente à precipitação final de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dista de alguns décimos do pH de início de precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e como, neste caso, não se formam facilmente colóides, é possível a separação, mesmo em tais concentrações. Basta para tanto levar-se o pH ao valor 6, com solução normal de hidróxido alcalino. O precipitado obtido para o cobre contém pequenas porções de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Usando-se soluções mais diluídas e conservando-se a proporção entre ambos os sais, a separação é mais perfeita e pode-se, mesmo, facilitar a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por aquecimento.

Conseguimos também uma razoável separação dos hidróxidos de Al e de Fe divalente. Neste caso o pH do início de precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, em soluções diluídas, é de 5,6 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ está completamente precipitada, a frio, mais ou menos em pH = 4,8. A dificuldade do processo consiste em evitar a oxidação do ferro; isto é bastante penoso, principalmente quando se procede à lavagem do precipitado. Não se pode empregar água pura e sim uma solução redutora, a não ser que o líquido de lavagem seja mantido em contato com um gás inerte. E' bastante difícil a conservação do pH conveniente na solução redutora, correndo-se o perigo de dissolver parte de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou de provocar a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Talvez haja também uma adsorção particular. Os precipitados que obtivemos continham sempre pequena quantidade de Fe.

*desvolventa
mo tá vel!*

Uma dificuldade semelhante encontramos na separação dos hidróxidos de Ti e de Fe divalente, muito embora seja mais fácil, porquanto os valores de pH de precipitação de ambos são mais afastados um do outro. De fato, a precipitação de TiO_2H_2 está completa em $\text{pH} = 2,9$. Aparece entretanto um colóide de TiO_2H_2 que atrapalha um tanto a separação.

Conseguimos também as separações mencionadas colocando-nos aproximadamente nas condições do primeiro e do segundo casos típicos que estudamos acima, isto é, de soluções concentradas em um dos cátions e pobres no outro. Obtivemos grandes quantidades dos hidróxidos correspondentes ao cátion mais concentrado, porém existe sempre uma coprecipitação e o rendimento é razoável somente para o hidróxido correspondente ao sal mais concentrado. Assim aconteceu quando empregamos, p. ex., uma solução 2N em Ni e N/2 em Cu, perdendo cerca de 12% do Ni.

Pode-se mesmo provocar a precipitação do hidróxido que precipita em pH mais baixo, juntando-se à solução grandes quantidades do mesmo, até que não mais se dissolva. Bastará então um ligeiro aquecimento ou uma leve adição de álcali, para que se obtenha forte precipitação. Afinal, trata-se de fazer a neutralização do sistema com o próprio hidróxido. Mas é preciso ter muito cuidado para que as últimas porções não sejam precipitadas, porque arrastariam o outro hidróxido.

*razoável, notável, um tanto, talvez, mais ou menos,
bastante, favorável, aspectos, parece influir, quasi...
Que precisão de linguagem! É que convicção*

Tentámos também a marcha em sentido inverso, isto é, provocar a precipitação de ambos os hidróxidos e depois diminuir progressivamente o pH por meio de um ácido. Em soluções diluídas, verificámos que o processo tem lugar exatamente nas condições correspondentes ao caminho primitivo e nenhum rendimento superior pode ser obtido. Em soluções mais concentradas, a dissolução dos hidróxidos é lenta e corre-se o perigo de uma variação excessiva de pH devida a excesso de ácido.

Bastante mais complexo é o caso em que, pretendendo-se efetuar a separação por adição de álcali, o hidróxido que precipita em pH mais baixo, mesmo depois do "salto" de pH característico do fim de precipitação, deixa um resíduo coloidal. É o que acontece quando se pretendem separar os hidróxidos de Fe trivalente e de Al. As experiências que realizámos na precipitação de sais férricos puros mostram que tal colóide resiste à ação coagulante dos catiões comuns, nas condições da experiência, e que somente floccula quando se atinge um pH de valor 3,9 a 4,0. Porém, em contato com os sais de alumínio, as condições são diferentes. Se a solução é concentrada em Al, existem quantidades razoáveis de $\text{Al}(\text{OH})_3$ já precipitadas em $\text{pH} = 3,9$ e verifica-se então que o colóide férrico permanece até $\text{pH} = 4,2$, mais ou menos, talvez protegido pelo hidróxido de Al, que está em parte no estado coloidal. A separação quasi completa somente é possível, portanto, em soluções diluídas,

manter hidróxido?
Precipitava
tentar
para conduzi-lo?

porque se pode aglomerar o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por aquecimento. No caso contrário, existe sempre uma perda considerável de $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou, então, obtém-se grande parte do precipitado com quantidades variáveis de Fe.

Pelo exposto acima, pode-se concluir que examinámos pelo menos um caso de cada tipo mais característico, embora não tendo reproduzido casos semelhantes em condições variáveis para um estudo sistemático.

Por falta absoluta de tempo não nos foi possível experimentar separações quando as precipitações dos próprios sais puros coincidem em parte dos mesmos intervalos de pH, nem a questão interessantíssima da separação pelo processo de arrastamento. Neste particular, contentar-nos-emos, por enquanto, com os estudos de Bachelet.

No decorrer das precipitações e, principalmente, das separações das bases entre si, é preciso levar em conta certos fenômenos que influem bastante sobre os resultados.

Britton, em "Hydrogen-Ions", já notara a lentidão com que os sistemas reagem, após a adição de cada parcela de álcali. Para este autor, o início de precipitação, na maioria dos casos, não se dá no valor de pH determinado nas observações usuais; se déssemos ao sistema o tempo suficiente para reagir, diz Britton, talvez o precipitado se redissolvesse.

em condições
não pode? }

outra vez?!

Em qualqu
do da v. par
é preciso... }

Observámos várias vezes fatos deste género, principalmente ao se iniciarem as hidrólises; o pH decresce lentamente, enquanto aumenta o volume do precipitado.

Costumávamos, então, anotar os valores de pH somente após duas ou três leituras iguais, intercaladas de um minuto mais ou menos. Antes de cada leitura, agitávamos fortemente o sistema durante cerca de 20 segundos.

Durante as precipitações fracionadas de duas ou mais bases, acontece às vezes que, obtido um dos precipitados, outra base começa a hidrolisar abaixo do pH correspondente à precipitação da base pura.

Bachelet notou que uma forte agitação permite redissolver boa parte deste precipitado prematuro. Verificámos que o processo de agitação dá ótimos resultados, diminuindo, mesmo, os fenómenos de adsorção.

APLICAÇÕES A INDÚSTRIA

A influência da concentração hidrogeniônica sobre a evolução de inúmeros processos químicos tem sido largamente aplicada no campo industrial.

Existe literatura especializada no assunto, e, constantemente, as revistas técnicas mencionam novos aperfeiçoamentos e processos, baseados neste princípio.

Nota-se, entretanto, um mutismo quasi absoluto no que se refere ao contróle da precipitação das bases pelo pH.

Isto pode ser motivado, em parte, pelo número reduzido de estudos teóricos divulgados e pelo hábito que têm os industriais de omitir detalhes importantes, nos memoriais descritivos que acompanham os pedidos de patentes.

Examinando-se, porém, a descrição de certos processos, alguns em uso há muitos anos, encontra-se neles, como princípio fundamental, a separação de hidróxidos pela adição de álcalis, cal e compostos de reação alcalina, ou, então, por meio de hidrólises, baseadas em diferenças de pH de precipitação.

que princípio?
Exato que
Bachman e
Bachman foram
é pensar que
as indústrias
não controlam
os álcalis
Como o A. V. V. V.
proteção que

Algumas dessas separações podem ser eventualmente controladas pelo cálculo das quantidades relativas dos reagentes ou por qualquer mudança característica no aspecto das soluções. E' possível, também, que algumas indústrias se utilizem, desde há muito, de indicadores de pH, mantendo em segredo os seus meios de contrôle.

E' difícil, portanto, estabelecer-se exatamente como têm evoluído tais processos.

Façamos um estudo rápido dos mais característicos.

Existem processos em que as precipitações não se fazem pela ação direta de reagentes, baseando-se em hidrólises, provocadas por fortes diluições ou aquecimento. Trata-se, então, de misturas em que as precipitações possíveis têm lugar em valores de pH bastante distantes. Quando não, procura-se eliminar um dos corpos que poderiam originar coprecipitações, ou afastar o seu pH de precipitação, p. ex., por meio de uma redução.

Um processo que se enquadra perfeitamente neste caso é o da preparação do ácido metatânico em solução sulfúrica: reduz-se todo o ferro da solução ao estado ferroso, pelo tiosulfato, em meio diluído, e hidrolisa-se $\text{TiO}(\text{OH})_2$ por aquecimento, sem perigo de precipitação do hidróxido ferroso. As vezes para se iniciar a hidrólise, é necessário atingir-se determinado valor de pH, por meio de álcalis.

É como o relógio do português: A's vezes...

São tornados
estão mudos -
brilho...

Em outros processos, as precipitações se fazem por adição direta de reagentes. Usam-se álcalis, carbonatos alcalinos, cal, etc..

Neste gênero, há vários processos interessantes na metalurgia por via úmida, como, p. ex., a separação dos hidróxidos de níquel e de cobre ou a precipitação fracionada dos hidróxidos de ferro, cobre e níquel, por meio de álcalis. Também é importante a preparação da alumina segundo uma patente da I. G. Farbenindustrie A. G.: em solução sulfúrica, reduz-se o sal férrico a ferroso e precipita-se $Al(OH)_3$ (ou melhor, o sal básico correspondente), por meio de um álcali.

Mencionaremos ainda o processo Mac Arthur, para a obtenção do antimônio, o de Britton, para a preparação do glucínio e vários processos de purificação de sais.

Vê-se, pois, que se trata de um método já adotado na indústria, podendo ser aperfeiçoado em virtude da precisão dos aparelhos modernos para medida do pH e de estudos mais completos sobre as reações características.

Estudemos, agora, de um modo geral, quais são as possibilidades e recursos de que dispõe a indústria.

Diante das conclusões a que chegámos no capítulo anterior, sempre se deverá lançar mão de uma ou mais das operações seguintes, para a execução dos processos: a) neutralização por meio de um álcali ou produto de reação alcalina; b)

neutralização pelos próprios hidróxidos que se precipitam; c) diluição; d) adição de substâncias para provocar arrastamentos. A estas ainda poderíamos acrescentar a possibilidade de se modificar o pH de precipitação, usando-se oxidantes ou redutores.

O álcali usado na indústria é geralmente NaOH e é bastante caro. Pode ser quasi sempre substituído por CO_3Na_2 . Os precipitados então obtidos são carbonatos básicos, facilmente solúveis em ácidos, e pode-se recuperar o CO_2 .

A cal também é empregada, porém impurifica os precipitados, principalmente em meio sulfúrico, e quando usada sob a forma de água de cal, dilue bastante as soluções.

No caso de se empregar NaOH ou CO_3Na_2 em solução sulfúrica, têm-se geralmente, como subproduto, cristais de sulfato de sódio, de baixo valor comercial. Além disto, é necessário concentrar as soluções e lavar os cristais ou provocar recristalizações, para eliminar o ácido em excesso. Pode-se também completar a neutralização com carbonato de sódio, quando a acidez não é forte, ou neutralizar com cal, obtendo-se certa quantidade de sulfato de cálcio, sub-produto de valor insignificante.

Teríamos ainda sub-produtos pouco aproveitáveis se as soluções fôsssem clorídricas ou nítricas.

Vê-se, portanto, que a aplicação do método só é possível, em alguns casos, quando o produto principal tem alto preço de venda.

Quando a acidez residual é muito forte, é interessante aproveitá-la na preparação de sais, que podem ser separados por cristalização fracionada.

Em casos especiais, pode-se substituir a barilha pelo carbonato de potássio, como acontece atualmente no Brasil, devido à queima do café. Esta última operação fornece cinzas com um teor médio de 15 a 20% de K_2O . Além do CO_2 , recupera-se então sulfato de potássio, de grande emprego na agricultura, ou podem se fabricar álumens.

Quasi sempre, porém, o reagente mais caro é empregado, apenas, em parte das precipitações, obtendo-se as restantes por hidrólise.

O aquecimento para provocá-las ou para aglomerar os precipitados é barato e consegue-se facilmente por injeção direta de vapor d'água.

A diluição representa sempre um aumento no preço de fabricação, porque exige grandes instalações. Empregando-a em processos em que se podem desprezar os resíduos elimina-se o principal defeito, que é a necessidade de evaporação de grandes massas de água.

A adição de parte dos hidróxidos fabricados é uma operação simples e barata, uma vez que, teoricamente, não deveria haver perdas.

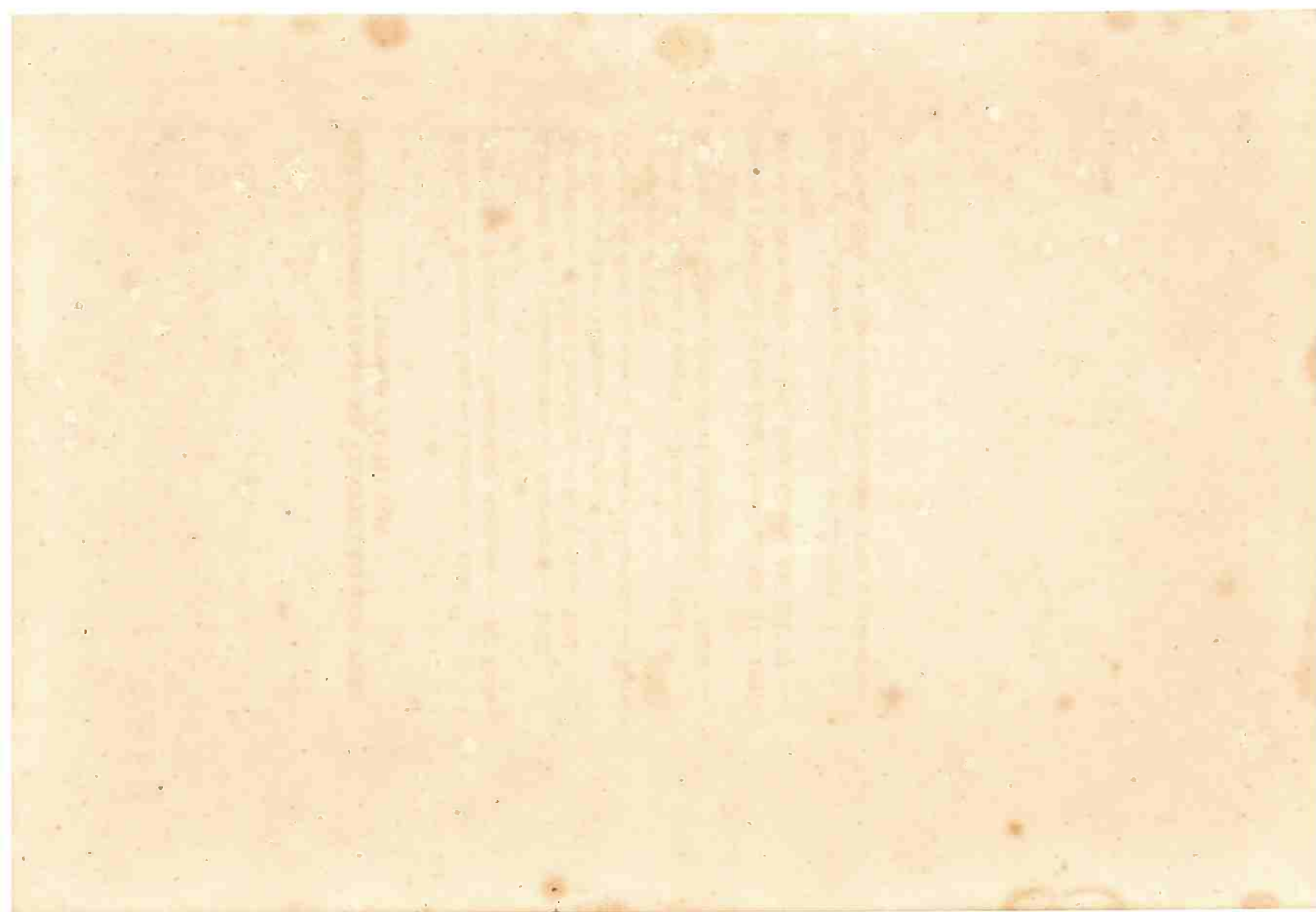
Quanto aos processos de arrastamento e de óxido-redução, não nos parecem susceptíveis de um exame de caráter geral.

E' preciso notar que os precipitados obtidos não são hidróxidos puros, mas sais básicos ou, pelo menos, misturas destes com hidróxidos.

Entretanto, a maioria dos cloretos, nitratos e carbonatos podem ser dissolvidos em ácidos para ulterior tratamento; os sulfatos básicos correspondem, por outro lado, a uma economia de ácido sulfúrico, quando se pretendem preparar sulfatos. Em alguns casos, é claro, podem surgir incompatibilidades.

Da discussão acima, podemos concluir que a separação dos hidróxidos, fundamentada nos valores do pH de precipitação, constitue um método de grandes possibilidades e recursos, merecendo ser incluído entre os mais interessantes da Química Tecnológica Geral.

*Então, será a
condutividade da água?*



**OBRAS CONSULTADAS NA CONFECÇÃO DOS TRES
ULTIMOS CAPTULOS**

- Britton — Hydrogen Ions — Londres — 1932
Kolthoff e Furman — Volumetric Analysis — N. York
— 1928.
Zsigmondy — Coloidequímica — Barcelona — 1923.
Alexander — Colloid Chemistry — N. York — 1931.
Boutaric — Les Colloides — Paris — 1931.
Ullmann — Enciclopedia de Química Industrial — Bar-
celona — 1932.
Calvet — Química General — Barcelona — 1934.
Molinari — Chimie Générale et Industrielle — Paris —
1920.
Bowles e Partridge — Ind. Eng. Chem. An. Ed. 9 — 1937
Moyer e Remington — Ind. Eng. Chem. An. Ed. 10 —
1938.
Bachelet — Annales de Chimie — 12 — 1939.
Ch. Met. Eng. — Flow Sheet Processes, 1934 e outros nu-
meros.

Um numero só por ano?

