

# Titulações Argentométricas

João Guilherme Camilo





## 1 Introdução

As titulações por precipitação baseiam-se em reações que produzem compostos iônicos com solubilidade limitada. Entretanto, existem poucos reagentes que podem ser usados nesses métodos, uma vez que a maioria das reações possuem uma velocidade de formação muito lenta. Por isso, estudaremos as titulações por precipitação com o reagente mais usado e mais importante, o nitrato de prata:  $AgNO_3$ , também chamadas de titulações argentométricas.

## 2 Curvas de titulação

As curvas de titulação em argentometria são análogas aos métodos de titulação ácido-base. As únicas diferenças são:

- O produto iônico da água ( $K_w$ ) é substituído pelo produto de solubilidade do precipitado ( $K_{ps}$ );
- O gráfico terá como ordenada a função  $pAg$ , substituindo a função  $pH$ .

### 2.1 Exemplo de cálculo da concentração de $Ag^+$

Calcule a concentração do íon prata, em termos de  $pAg$ , durante uma titulação de 50 mL de  $NaCl$  0,05 M com  $AgNO_3$  0,1 M após a adição dos seguintes volumes de reagente: (a) 10 mL, (b) 25 mL e (c) 30 mL. Dados: O ponto estequiométrico encontra-se em 25 mL e o  $K_{ps}$  para o  $AgCl$  é  $1,82 \times 10^{-10}$ .

#### (a) Antes do ponto estequiométrico:

Devido ao pequeno produto de solubilidade, a concentração do íon prata em 10 mL é muito baixa. Entretanto, a concentração do íon cloreto, pelo mesmo motivo, será de fácil determinação, pois será praticamente igual à de  $NaCl$ .

$$[Cl^-] = \frac{n(Cl^-) - n(AgNO_3)}{V_{tot}}$$

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 0,05 - 10 \times 0,1}{50 + 10} = 0,025M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,025} = 7,28 \times 10^{-9}$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log(7,28 \times 10^{-9}) = 8,14$$

#### (b) No ponto estequiométrico:

Neste ponto,  $[Ag^+] = [Cl^-]$ , então  $K_{ps} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

$$pAg = -\log(1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$$

**(c) Após o ponto estequiométrico:**

Aqui, o íon  $Ag^+$  estará em excesso, então:

$$[Ag^+] = \frac{30 \times 0,1 - 50 \times 0,05}{30 + 50} = 6,25 \times 10^{-3} M$$

$$pAg = -\log(6,25 \times 10^{-3}) = 2,20$$

## 2.2 Efeito da concentração nas curvas de titulação

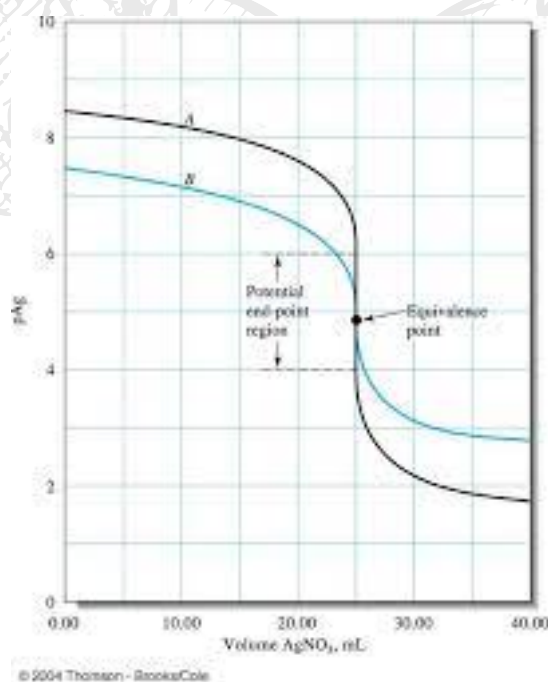


Figura 1: Curva de titulação (A) para  $NaCl$  0,05 M titulado com  $AgNO_3$  0,1 M e (B) para  $NaCl$  0,005 M titulado com  $AgNO_3$  0,01 M.

A imagem acima apresenta duas curvas, A e B. Na curva A, a variação do pAg na região do ponto estequiométrico é maior do que na curva B. Essa maior variação diminui o erro para indicadores que têm uma faixa de viragem na região comum à A e B, permitindo uma melhor visualização do ponto estequiométrico.

### 2.3 Efeito da integridade de reação nas curvas de titulação

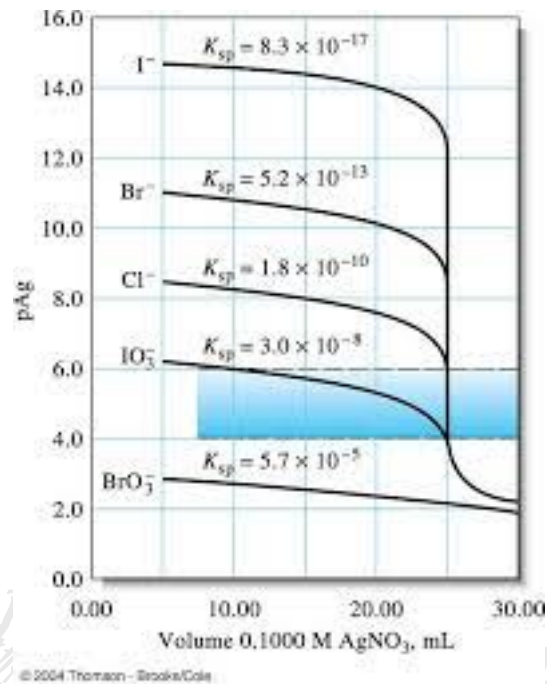


Figura 2: Curvas de titulação para diferentes ânions. Cada ânion possui uma concentração de 0,05 M titulados com  $AgNO_3$  0,1 M.

É possível perceber que a região do ponto estequiométrico na variação do pAg aumenta conforme diminui-se o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ), ou seja, ao passo que a reação torna-se mais completa. Dessa forma, observa-se que ânions com precipitados de  $K_{ps}$  menores do que aproximadamente  $10^{-10}$  possuem um ponto estequiométrico de pior visualização, conforme visto em 2.2.



## 2.4 Curvas de titulação para mistura de ânions

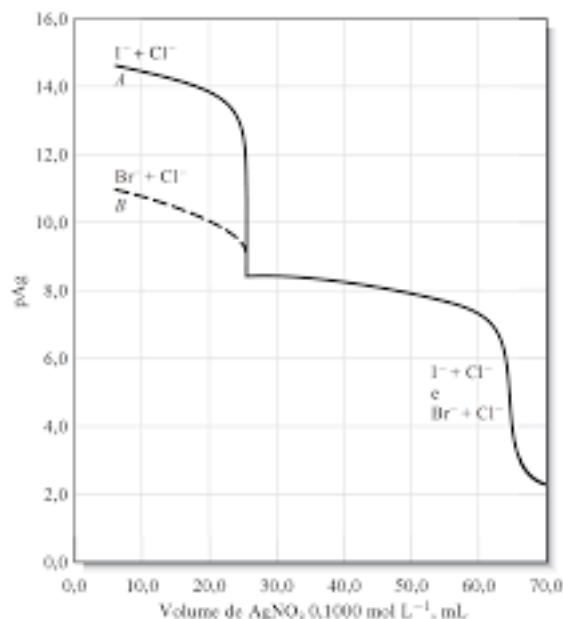


Figura 3: Curva (A): mistura de iodeto 0,05 M e cloreto 0,08 M em 50 mL. Curva (B): mistura de brometo 0,05 M e cloreto 0,08 M em 50 mL.

Tomando a mistura da curva A como exemplo, vemos que o estágio inicial da curva é similar à curva para o iodeto na Figura 2, uma vez que o cloreto, por ter um  $K_{ps}$  maior, não começará a precipitar no início da titulação.

Para melhor compreensão, é preciso determinar a quantidade de iodeto precipitada antes que o cloreto precipite significativamente. Assim, é preciso da relação entre as concentrações de iodeto e cloreto.

$$\frac{K_{ps}(AgI)}{K_{ps}(AgCl)} = \frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,82 \times 10^{-10}} = 4,56 \times 10^{-7}$$

$$[I^-] = (4,56 \times 10^{-7})[Cl^-]$$

Essa pequena fração indica que praticamente todo o iodeto é precipitado antes de o cloreto começar a precipitar, ou seja, o cloreto só começará a precipitar no ponto estequiométrico, quando todo o iodeto for consumido, provocando uma diminuição rápida no pAg.

Essa queda rápida para abruptamente quando o cloreto começa a precipitar. Neste ponto, o pAg pode ser calculado da seguinte maneira:

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 0,08}{50 + 25} = 0,053M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,053} = 3,41 \times 10^{-9}$$



$$pAg = -\log(3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

A partir desse ponto, como todo o iodeto foi consumido, a curva seguirá o formato da curva para o cloreto mostrado na figura 2. Assim, a curva de titulação para misturas de ânions é uma combinação das curvas individuais, apresentando dois pontos estequiométricos.

A comparação entre a curva A (iodeto/cloreto) e a curva B (brometo/cloreto) evidencia valores iniciais de pAg menores em B, uma vez que a solubilidade do  $AgBr$  é maior que a do  $AgI$ , conforme explicado em 2.3. Entretanto, após o primeiro ponto estequiométrico, quando o cloreto começa a precipitar, as curvas de titulação tornam-se idênticas.

### 3 Métodos argentométricos

Para determinar os pontos finais das titulações, é necessário o uso de indicadores químicos. Estes últimos podem produzir uma mudança de cor ou até o desaparecimento ou aparecimento de turvação na solução. Para uma titulação de precipitação, há duas exigências quanto a esses indicadores:

1. O indicador deve ter uma faixa limitada na função p do titulante ou do analito;
2. A faixa de viragem deve ocorrer entre a região do ponto estequiométrico na curva de titulação.

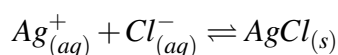
Desse modo, alguns químicos descreveram métodos para determinar o ponto final das titulações argentométricas. Os principais métodos são o de Mohr, Volhard e Fajans.

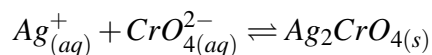
#### 3.1 Método de Mohr



Figura 4: Representação do método de Mohr.

Neste método, utiliza-se o cromato de sódio como indicador para titular cloretos, brometos e cianetos. A prata em excesso na titulação reage com o cromato formando um precipitado vermelho-tijolo.





É importante adicionar o cromato em pequenas quantidades, pois a sua adição em grandes quantidades deixa a solução intensamente amarelada, prejudicando a visualização do ponto final. Vale ressaltar que o ponto final, na prática, ocorre um pouco depois do ponto estequiométrico, haja vista a necessidade de ter um excesso de íons para se ter uma quantidade suficientemente visível de cromato de prata, o que reduz a precisão desse método. Isso pode ser evitado ao realizar a titulação de um branco, uma solução de cloretos com concentração conhecida.

Além disso, normalmente utiliza-se bicarbonato de sódio para manter o pH entre 7 e 10, aumentando a concentração de íons cromato livres e maximizando a formação de precipitado.

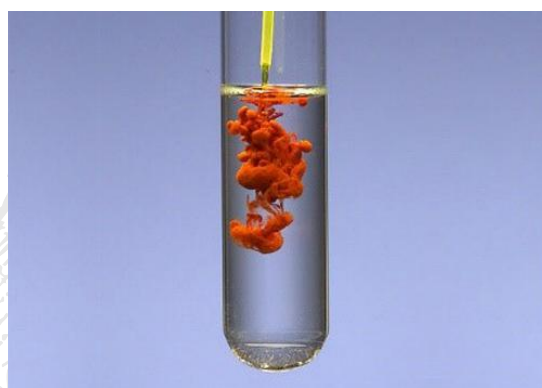


Figura 5: Precipitado de cromato de prata, de cor vermelho-tijolo.

### 3.2 Método de Volhard

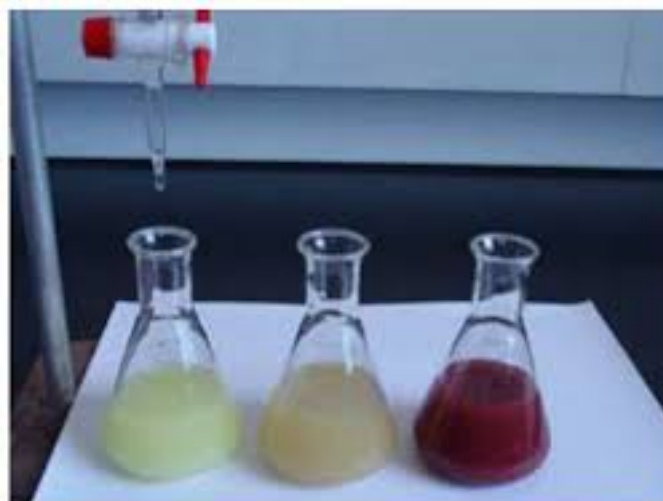
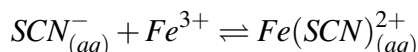
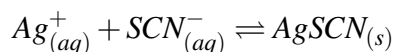
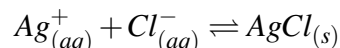


Figura 6: Representação do método de Volhard.

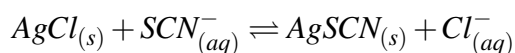
Neste método, são realizadas duas titulações. Na primeira, a solução é titulada com  $AgNO_3$  até se atingir um excesso de  $Ag^+$ . Com isso, realiza-se uma retrotitulação com tiocianato de potássio,



utilizando o íon  $Fe^{3+}$  como indicador, que forma um complexo vermelho-sangue com o tiocianato.



É muito importante realizar a filtração do cloreto de prata antes de se realizar a retrotitulação, pois o  $AgCl$  é mais solúvel do que o  $AgSCN$ . Assim, a seguinte reação ocorre com certa notoriedade até o ponto final:



Isso enfraquece o ponto final e pode causar um consumo excessivo de tiocianato, prejudicando a titulação. Além disso, é importante acidificar o meio para evitar a formação de hidróxido férrico ( $Fe(OH)_3$ ), eliminando a interferência de outros ânions.

### 3.3 Método de Fajans

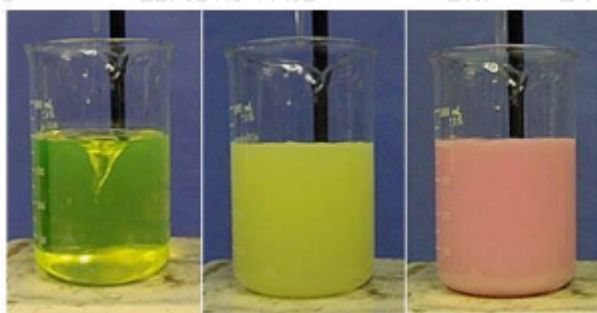


Figura 7: Representação do método de Fajans.

Neste método, o indicador utilizado é a fluoresceína, um composto orgânico de adsorção, na sua forma de base conjugada, o fluoresceinato. Inicialmente, a solução possui uma cor verde-amarelada, pois há cloretos adsorvidos na superfície do  $AgCl$ , os quais repelem a fluoresceína. Quando todo o cloreto é consumido, haverá um excesso de  $Ag^{+}$  adsorvidos na superfície do  $AgCl$ , deixando o coloide com uma carga positiva e consequentemente atraindo a fluoresceína, que deixa a dispersão com uma coloração rosa-goiaba.



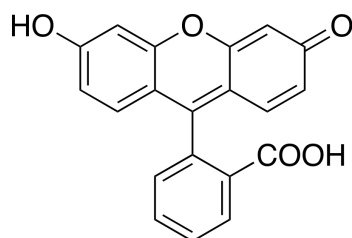


Figura 8: Estrutura molecular da fluoresceína.

## 4 Conclusão

Neste capítulo, você aprendeu o que são titulações argentométricas, como funcionam as curvas desse tipo de titulação e os principais métodos de indicadores químicos para visualizar o ponto final da titulação. Esses conceitos são importantíssimos para o estudo da química analítica e a sua aplicação nas olimpíadas científicas. Bons estudos!

