

J. SIMÕES REDINHA

A. SANTOS VEIGA

PALMIRA FERNANDES PEREIRA

Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica
Laboratório Químico
Universidade de Coimbra



COPRECIPITAÇÃO DO IÃO COBALTO COM OS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO E DE FERRO⁽¹⁾

Faz-se o estudo da coprecipitação do cobalto com os hidróxidos de alumínio e ferro precipitados com amoníaco, para vários valores de pH no intervalo 6 a 9. A concentração de cobalto nas soluções varia de $8 \cdot 10^{-6}$ a $1,38 \cdot 10^{-3} M$, sendo a razão molar entre o cobalto e o arrastador de 0,003 a 1,5. A relação da extensão da coprecipitação com os pontos de carga zero leva à conclusão que o arrastamento do cobalto não será devido à formação na interfase sólido-solução duma dupla camada eléctrica em que o OH^- seria o ião determinante do potencial e o Co^{2+} o ião contrário, mas que será antes devido a uma interacção específica entre o Co^{2+} e as cargas negativas da superfície do precipitado.

1 — INTRODUÇÃO

Sabe-se, desde há muito tempo, que ao dar-se a precipitação dum dado composto este arrasta consigo alguns iões estranhos da solução sem que tenha sido atingido o produto de solubilidade de qualquer composto do ião arrastado. Este fenómeno foi designado por KOLTHOFF por coprecipitação e é muitíssimo frequente em muitas técnicas de análise química. Realmente, a coprecipitação tem sempre lugar nas determinações gravimétricas onde é indesejável por ocasionar a contaminação dos precipitados. Em contrapartida, servimo-nos, muitas vezes, da coprecipitação para arrastar certos iões de modo a obter uma concentração no precipitado que torne possível a sua determinação analítica. No primeiro caso, interessa que a extensão da coprecipitação seja pequena, enquanto que no segundo, ela terá que ser suficientemente elevada para eliminar totalmente os iões da solução.

O sistema que estudámos tem bastante interesse pois são correntes as análises do ferro e do alumínio na presença de cobalto, assim como frequente é o problema de se procurar concentrar pequeníssimas quantidades de cobalto sobre o hidróxido de ferro ou de alumínio para em seguida se fazer a sua determinação, por exemplo, por espectrografia. E assim, põe-se naturalmente a questão de definir as condições que permitam minimizar os erros na separação ou concentração de elementos, o que poderá ser resolvido se conhecermos o mecanismo da coprecipitação.

2 — TÉCNICA UTILIZADA

Para determinar a fracção de cobalto coprecipitado, adicionou-se uma determinada quantidade deste elemento à solução de ferro ou de alumínio que continha uma dada quantidade de cloreto de amónio e, em seguida, amoníaco até levar o pH ao valor desejado. O volume total de solução foi de 50 ml e a concentração do ião amónio de 0,1 a 1 M, sendo na maior parte das determinações igual a 0,3 M. Fizeram-se várias determinações para vários valores

⁽¹⁾ Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

do pH no intervalo 6 a 9. Todas as determinações foram feitas num termostato à temperatura de 25°C.

Depois de algumas experiências preliminares chegou-se à conclusão que o equilíbrio era atingido 4 a 6 horas após a precipitação, tendo-se deixado a solução em contacto com o precipitado, com agitação constante, durante cerca de 7 horas. Ao fim deste tempo recolheu-se uma amostra de solução que foi analisada, tendo-se analisado também, nalguns casos, o precipitado.

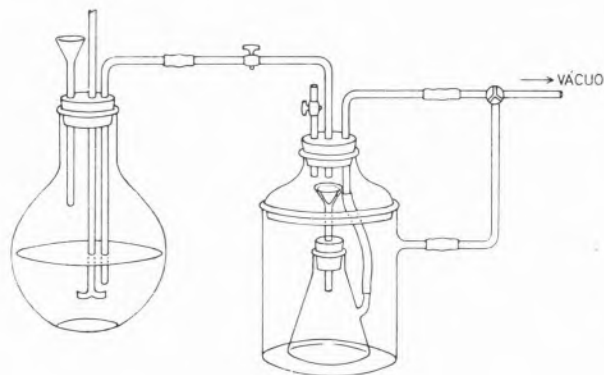


Fig. 1

A análise do cobalto fez-se geralmente por medidas espectrofotométricas dos complexos com sulfocianato em solução de acetona-água ou extraídos com álcool amílico (1). As soluções mais diluídas foram analisadas por comparação espectrofotométrica dos complexos com o sal de sódio do ácido nitroso R (1). Para determinar a quantidade de cobalto coprecipitado em soluções muito diluídas usamos cobalto 60, de concentração e actividade conhecidas, sendo a fracção coprecipitada determinada por medida da actividade da solução depois de atingido o equilíbrio com o precipitado.

No estudo da coprecipitação com o hidróxido de ferro, variou-se a concentração do cobalto de 0,0019 M a 0,0138 M, sendo a relação entre o cobalto e o arrastador de 0,047 a 1,5.

Para o alumínio, a concentração do cobalto foi de 8.10^{-6} a 0,01 M sendo a relação das concentrações entre este e o alumínio de 0,0026 a 0,157.

Realizámos algumas experiências em que o cobalto foi adicionado à solução depois da precipitação do

hidróxido de alumínio. Os resultados obtidos não diferiram sensivelmente dos que se obtinham quando a precipitação era feita já com o cobalto presente.

Com vista a um melhor esclarecimento do mecanismo de coprecipitação fez-se ainda o estudo da cinética do processo de arrastamento do cobalto pelo hidróxido de ferro. Para isso, prepararam-se amostras de hidróxido de ferro por precipitação de 0,895 milimoles deste elemento com cloreto de amónio e amoníaco. Depois de deixar o precipitado em contacto com a solução durante várias horas adicionaram-se 10 ml de solução de cobalto contendo 0,492 milimoles e que estava à mesma temperatura do precipitado. O volume da solução foi de 50 ml e o pH=9.

Ao fim de um certo tempo de contacto do cobalto com o precipitado de hidróxido de ferro, recolheu-se uma amostra da solução para análise com o auxílio do dispositivo indicado na fig. 1. Aplicava-se primeiramente a sucção de modo a pôr a solução e o precipitado no funil e, depois, com a finalidade de acelerar a filtração, fazia-se a sucção somente no balão de recolha do filtrado ao mesmo tempo que se restabelecia a pressão no frasco exte-

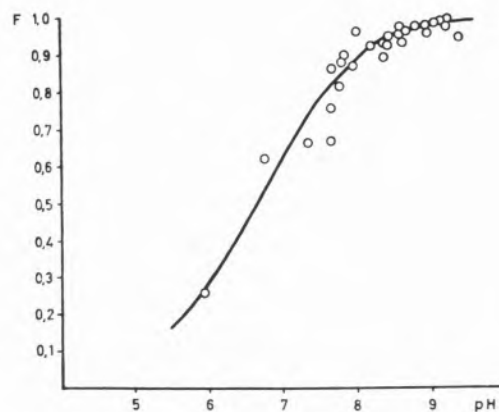


Fig. 2

rior. Foi possível, por este processo, recolher amostras um minuto após a adição da solução de cobalto.

3 — RESULTADOS OBTIDOS

Não se encontram diferenças significativas nas fracções de cobalto coprecipitado por mole do ião arrastador, quer variando as concentrações do amoníaco ou do cobalto, quer variando a relação entre o cobalto e o alumínio ou o ferro. Em contrapartida, era bastante marcada a influência do pH do meio nos dois sistemas estudados.

Os resultados obtidos para a coprecipitação do Co^{2+} com hidróxido de ferro estão presentes na fig. 2 e para a coprecipitação com o hidróxido de alumínio na fig. 3. A grandeza F é definida pela relação seguinte:

$$F = \frac{n_{\text{Co}} (\text{Fe}^{+++})}{n_{\text{Fe}} (\text{Co}^{++})}$$

onde n_{Co} e n_{Fe} representam o número de iões grama do cobalto e ferro no precipitado e (Fe^{3+}) e (Co^{2+}) as concentrações iniciais (não as de equilíbrio) destes dois iões na solução.

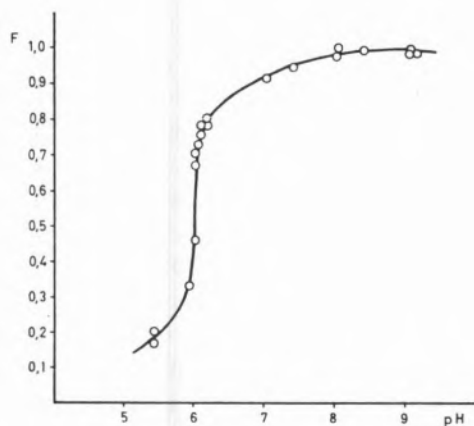


Fig. 3

Parece-nos ser esta a melhor forma de representação dos resultados obtidos, pois como o ferro e o alumínio, são praticamente, na maior parte das experiências, totalmente precipitados, F representa a fracção do cobalto que foi coprecipitado.

4 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Verifica-se pelos resultados que, quando se pretende fazer uma concentração de cobalto, por coprecipitação, o valor de pH é fundamental. Com efeito, para qualquer dos hidróxidos a percentagem de cobalto coprecipitado é relativamente baixa para valores de pH inferiores a 6, mas aumenta em qualquer dos casos muito rapidamente com o aumento de pH e passa a ser quase 100 % para o hidróxido de alumínio a $\text{pH}=8$ e para o hidróxido de ferro a $\text{pH}=9$.



Fig. 4

A acentuada variação da extensão da coprecipitação com o pH, o facto de se obterem idênticos resultados quer o cobalto se encontre já em solução ao dar-se a precipitação quer seja adicionado depois de se terem formado os hidróxidos e ainda os dados da cinética de retenção do cobalto pelo hidróxido de ferro, levam à conclusão de que a coprecipitação do cobalto é devida à adsorção daquele catião à superfície daqueles precipitados. De facto, como se sabe, os hidróxidos de alumínio e de ferro adsorvem à superfície os iões H^+ e OH^- cujas reacções estão esquematizadas para o hidróxido de alumínio na fig. 4.

Em meios mais ácidos, a carga das partículas do precipitado será portanto positiva, enquanto que em meios alcalinos ela será negativa. Como a adsorção do cobalto é devida à interacção deste ião com os iões negativos da superfície, a coprecipitação será

tanto maior quanto mais elevado for o valor do pH. O mesmo mecanismo permite explicar porque se obtêm valores idênticos para as fracções coprecipitadas quando o Co^{2+} está presente na altura da formação do precipitado ou quando aquele catião é adicionado depois do hidróxido de alumínio estar formado.

O estudo da cinética não nos dá muitos pormenores sobre o mecanismo da reacção. Os resultados que nos parecem de salientar referem-se à rapidez com que a reacção ocorre. De facto, ao fim de 1 minuto atinge-se 75 % do equilíbrio e ao fim de 15 minutos cerca de 93 %. A velocidade elevada com que se dá a retenção do cobalto parece indicar que não há transporte de iões através da massa do precipitado, pois, se assim fosse, traria como consequência uma velocidade de reacção muito menor.

A carga superficial da partícula do precipitado, que supomos exclusivamente devida ao H^+ e ao OH^- , é dada por:

$$\sigma A = \Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}$$

sendo σ a densidade de carga, A a área da superfície da partícula, Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} as cargas superficiais devidas ao H^+ e ao OH^- .

Quanto mais baixo for o valor do pH, menor é Γ_{OH^-} e maior Γ_{H^+} , de modo que maior será a carga positiva da partícula e vice-versa.

Para o valor do pH em que $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, o número de cargas positivas é igual ao de cargas negativas, e portanto a partícula no seu conjunto pode considerar-se sem carga. Este é o chamado ponto iso-elétrico ou ponto de carga zero. A localização destes pontos, assim como o estudo das isotérmicas de adsorção dos iões determinantes do potencial de superfície são de grande importância na interpretação dos resultados.

Encontram-se na literatura valores dos pontos de carga zero para os hidróxidos de alumínio e de ferro, mas há diferenças relativamente grandes, resultantes, naturalmente, da técnica de medida, do processo de obtenção do precipitado, etc. (2,3,4,5) As determinações dos pontos de carga zero para estes precipitados, obtidos em condições experimentais idênticas às do presente, serão objecto dum estudo posterior. Consideremos, no entanto, aqui os valores obtidos para estes dois precipitados em tra-

balhos relativamente recentes, que são: 7,7 para o hidróxido de alumínio (4) e 8,5 para o hidróxido de ferro (5).

Tal como é de esperar, o ponto de carga zero para o hidróxido de alumínio é mais baixo do que o do hidróxido de ferro dado o carácter mais ácido do primeiro.

5 — CONCLUSÕES

Um dos modelos que poderia ser adoptado para explicar a adsorção do cobalto pelos hidróxidos seria a formação de uma dupla camada eléctrica quando a superfície do precipitado ficasse carregada negativamente, fazendo então o cobalto parte da camada de Gouy-Chapman. Esta interpretação tem sido adoptada por muitos autores, como, por exemplo, MIRNICK e colaboradores (6), nos estudos da coprecipitação do Co^{2+} e do Eu^{3+} pelo AgI . Realmente estes investigadores verificaram que só havia adsorção daqueles catiões quando a concentração do Ag^+ fosse inferior a $10^{-7,3}$ o que corresponde ao ponto de carga zero do AgI .

Esta interpretação não serve, no entanto, para entender os resultados que obtivemos, pois verifica-se que a fracção do cobalto coprecipitado para valores do pH inferiores aos pontos de carga zero é já elevada. Neste ponto qualquer dos dois hidróxidos arrasta cerca de 95 % do cobalto da solução. Não podemos considerar, portanto, o cobalto coprecipitado como simplesmente fazendo parte, como ião contrário da dupla camada eléctrica em que o ião determinante do potencial é o OH^- .

Parece-nos que, em vez de considerarmos a carga uniformemente distribuída pela superfície, devemos antes considerar a existência de cargas negativas localizadas, as quais são responsáveis pela retenção do cobalto. Aliás este conceito tem sido usado para explicar certos pormenores do comportamento de iões nas interfases sólido-solução. O cobalto deve, portanto, estar ligado ao grupo negativo da superfície formando-se possivelmente um ião-par, uma vez que se devem manter as moléculas de água ou de amoníaco em volta daquele catião. Deste modo, logo que na superfície haja cargas negativas, a coprecipitação tem lugar e isto sucede mesmo para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero.

A espessura da dupla camada deve, assim, ser inferior à que seria de esperar da carga superficial do precipitado.

A associação iónica em sistemas até certo ponto análogos ao sistema estudado tem sido aceite para explicar certos aspectos do comportamento daqueles. Por exemplo, quando as argilas são imersas em soluções de electrólitos, e volume de exclusão por elas manifestado é bastante menor do que seria de esperar; este facto foi interpretado por EDWARDS, POSNER e QUIRK (7), em três trabalhos publicados, como sendo devido à formação de pares de iões sobre a superfície da argila.

BIBLIOGRAFIA

1. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
2. Johnson, P. G. e Buchanon, A. S., *Australian J. Chem.*, **10**, 398 (1957).
3. Modi, H. J. e Fuertenau, D. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 640 (1957).
4. Gayer, K. H., Thompson, L. e Zajicek, O. T., *Can. J. Chem.*, **36**, 1268 (1958).
5. Parks, G. A. e Burga, P. L., *J. Phys. Chem.* **66**, 976 (1962).
6. Tokananovski, D. T., Herak, M. J., Pravdic, V. e Mirnik, M., *Croat. Chem. Acta*, **37**, 79 (1965).
7. Edwards, D. G., Posner, A. M. e Quirk, J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2808, 2816, 2820 (1965).

ABSTRACT

The amount of cobalt carried down with aluminium and iron hydroxide precipitated by ammonia at pH 6-9 has been measured. The initial concentration of cobalt in solution was in the range of $8 \cdot 10^{-6}$ to $1.38 \cdot 10^{-5}$ M and the molar ratio of this ion to the carrier was varied from 0.003 to 1.5. The extent of the coprecipitation is strongly dependent on the pH. At the zero point of charge about 95 % of the cobalt was precipitated. The results are interpreted in terms of specific interaction between Co^{++} and the discrete negative charges arising from acidic dissociation of the surface $-\text{OH}$ groups.