

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 1/6

## 1.0. OBJETIVO

Determinar teor de cloreto em Óxido de Zinco e Terra de Zinco.

## 2.0. ABRANGÊNCIA

Laboratório de Controle de Qualidade.

## 3.0 DEFINIÇÕES

Branco: É o volume gasto de solução para titular uma alíquota apenas com água destilada e reagentes utilizados no método.

## 4.0 NORMAS E PROCEDIMENTOS CORRELACIONADOS

- VOGEL A, Vogel: análise inorgânica quantitativa; incluindo análise instrumental elementar/Vogel; revista por Basset J et al; traduzido por Aida Espínola – 4<sup>o</sup> edição – Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1986.

## 5.0 RESPONSABILIDADES

**Auxiliar de Laboratório:** realizar análises de acordo com método definidos.

**Gerente de Vendas:** aprovar os certificados de qualidade.

## 6.0 DETALHAMENTO

### 6.1. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Balança Analítica.
- Béquer F.A. de 500ml.
- Agitador magnético.
- Bureta automática de 10, 20 ou 50ml.
- Barra magnética.
- Pipeta volumétrica de 10ml.

### 6.2. REAGENTES

6.2.1. Ácido Nítrico P.A.

6.2.2. Solução de Tiocianato de Amônio N/20 – Pesar 1,903g com precisão de 0,1mg de Tiocianato de Amônio e transferir para um balão volumétrico de 500ml com aproximadamente 200 ml de água destilada. Homogeneizar e completar para o volume.

6.2.3. Solução Indicador Sulfato Férrico Amoniacoal – Pesar 35g com precisão de 0,1mg e transferir para um béquer de 500ml forma alta colocar para agitar em um agitador magnético e adicionar 20ml HNO<sub>3</sub> 1:1. Deixar agitando até total dissolução. Transferir para um frasco conta gotas de cor âmbar.

6.2.4. Solução de Nitrato de Prata N/20 – Pesar 4,2467g com precisão de 0,1mg e transferir para um balão volumétrico de 500ml com aproximadamente 200ml de água destilada. Homogeneizar e

<b>Elaborado por</b>	<b>Aprovado por</b>
<i>DANIEL CARDOZO</i>	<i>PEDRO NAZARI</i>

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 2/6

completar para o volume. Armazenar em frasco de vidro âmbar.

6.2.5. Solução de Ácido Nítrico 7N – Transferir 63ml de Ácido Nítrico P.A. para um balão volumétrico de 200ml com 100ml de água destilada em seu interior. Misturar e depois completar o volume sempre homogeneizando.

### 6.3. PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOCIANATO DE AMONEO N/20

6.3.1. Pesar aproximadamente 0,2124g de Nitrato de Prata e diluir para 200ml de H<sub>2</sub>O e adicionar 5ml de solução de ácido Nítrico 7N. Após total solubilização do Nitrato de Prata, adicionar 5 gotas da solução indicador de Sulfato Férrico Amoniacal e titular com solução de Tiocianato de Amônio N/20.

NOTA: A padronização deve ser feita em triplicata e valores muito diferentes devem ser descartados, deve ser adotado um valor médio, porém usando resultado similares.

### 6.4. PROCEDIMENTO

6.4.1. Pesar entre 0,4g e 10g, dependendo da porcentagem teórica do material. No caso de Óxido de Zinco, pesa-se aproximadamente 10g e para Terra de Zinco 0,4 g.

6.4.2. Diluir para aproximadamente 200ml em Béquer F.A. de 500ml.

6.4.3. Adicionar aproximadamente 30ml de Ácido Nítrico P.A.

6.4.4. Esperar solubilizar totalmente a amostra em agitador magnético, adicionar 10ml de solução de Nitrato de Prata N/20 e titular com solução de Tiocianato de Amônio N/20 padronizado, utilizando 5 gotas da solução indicador Sulfato Férrico Amoniacal.

NOTA 1: Antes de iniciar o teste deve-se passar o Branco em triplicata.

NOTA 2: Toda vez que se prepara uma nova solução de Nitrato de Prata deve-se preparar o teste de Branco.

NOTA 3: O ponto final da titulação será uma coloração marrom claro.

NOTA 4: Se após o item 6.4.4 a viragem ocorrer logo nas primeiras gotas, deve-se adicionar mais 10 ml de solução de Nitrato de Prata N/20, se a viragem persistir, continuar adicionando até que o mesmo não aconteça de imediato.

### 6.5 CÁLCULOS

6.5.1. Cálculo do Fator da Solução de Tiocianato de Amônio:

$$F = \frac{M \times 25,006778}{0,2124 \times V}$$

**Onde :**

F = Fator da solução de Tiocianato de Amônio N/20.

M = Massa de Nitrato de Prata utilizada.

V = Volume de solução de Tiocianato de Amônio N/20 gasto na titulação.

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 3/6

6.5.2. Cálculo para determinação de Cloreto na amostra:

$$\frac{(N \times B - V) \times F \times 0,18}{Ma}$$

Onde :

F = Fator da solução de Tiocianato de Amônio N/20.

Ma = Massa da amostra utilizada.

V = Volume de solução de Tiocianato de Amônio N/20 gasto na titulação.

N = Quantidade de pipetas de 10ml de solução de Nitrato de Prata N/20 que foram adicionados á amostra.

B = Volume do Branco.

## 6.6. INFORMAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O MÉTODO

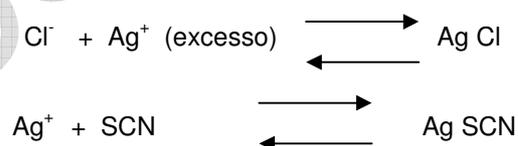
A prata (Ag) pode ser determinada acuradamente em meio ácido com Tiocianato de Potássio ou de Amônio como precipitante.

O Tiocianato de prata é um sal fracamente solúvel, tendo um produto de solubilidade de  $7 \times 10^{-13}$ . Um excesso de Tiocianato pode ser detectado com muita precisão com um sal férrico (sulfato férrico), formando este um complexo vermelho, intensamente colorido em meio ácido. O indicador é muito sensível a um excesso de Tiocianato. Cerca de 1 a 2 ml de uma solução saturada de sulfato férrico amoniacal ( a 40%) adicionado a 100 ml de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0,2 a 0,5 N produz uma coloração alaranjado pálido, com 0,01 ml de Tiocianato 0,1 N muda para vermelho-alaranjado com maior intensidade.

Na titulação de prata com Tiocianato em meio ácido, usando  $\text{Fe}^{+3}$  como indicador, a mudança de coloração aparece 0,7 a 1% antes do ponto de equivalência. O Tiocianato de Prata formado, absorve ions prata, os quais são removidos da solução.

Por conseguinte após ter sido atingido o 1° ponto de viragem, a titulação deve ser continuada com vigorosa agitação até que a coloração alaranjada não desapareça, mesmo após forte agitação. Assim toda a prata absorvida é transformada em Tiocianato, e resultados altamente acurados são obtidos. Uma aplicação importante deste método de titulação de prata é feita na determinação de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e também de Brometo ( $\text{Br}^-$ ) e Iodeto ( $\text{I}^-$ ) em meio ácido. Os hidretos não podem ser titulados em meio fortemente ácido pelo método de Mohr ou pelo uso de indicadores de absorção, portanto, um excesso de solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  é adicionada a solução e o excesso é titulado posteriormente com solução padrão de Tiocianato. Este é o bem conhecido Método de Volhard.

Na determinação de cloreto de acordo com o Método Volhard, é encontrada uma dificuldade na titulação posterior do excesso de prata:



Portanto temos aqui dois sais fracamente solúveis,  $\text{AgCl}$  e  $\text{AgSCN}$  em equilíbrio com a solução. Logo as seguintes reações derivam:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} \frac{S_{\text{AgCl}}}{S_{\text{AgSCN}}} = 100$$

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 4/6

Após toda a prata ter sido titulada, posteriormente um excesso de Tiocianato pode reagir com o AgCl, desde que AgSCN seja menos solúvel que AgCl:



O equilíbrio é estabelecido quando:  $[\text{Cl}^-] / [\text{SCN}^-]$  ter se tornado igual a 100 ou, em outras palavras, após praticamente todo o excesso de Tiocianato ter reagido. O ponto de viragem por conseguinte não é muito preciso.

Tomemos como ilustração um caso no qual 100 ml de uma suspensão de AgCl é tratada com 0,1 ml de Tiocianato 0,1N, correspondente a uma concentração de  $10^{-4}$ .

Após atingir o equilíbrio temos:

$$[\text{Cl}^-] \approx \frac{99}{100} \times 10^{-4}$$

$$[\text{SCN}^-] \approx \frac{1}{100} \times 10^{-4}$$

A sensibilidade do indicador férrico em relação ao Tiocianato, corresponde a uma concentração de  $10^{-5}$  N do último. Por conseguinte, de acordo com este cálculo, será necessário adicionar um excesso de 1,0 ml de Tiocianato de 0,1 N antes que um ponto de viragem permanente seja obtido. Esta reação entre AgCl e o excesso de Tiocianato é relativamente lenta.

ROTHMUND e BURGSTALLER recomendaram que a suspensão aquosa seja coberta com uma camada de Éter, Benzeno ou qualquer outro solvente orgânico imiscível com água. Os aglomerados de AgCl na interfase solvente orgânico – Água são afastados da ação da solução de Tiocianato.

Este método dá bons resultados, contudo, excelentes resultados são obtidos se 1 ml de Nitrobenzeno é adicionado à suspensão antes da titulação do excesso de prata. Um acurado e permanente ponto de viragem foi encontrado por CALDWELL sob estas condições, e os autores foram capazes de confirmar estes resultados.

Outra alternativa é adicionar um excesso de  $\text{AgNO}_3$  a solução ácida de cloreto completando até a marca num balão volumétrico, e titular uma alíquota do líquido claro sobrenadante ou o filtrado com Tiocianato. A vantagem do método de filtração é que um ponto exato e permanente de viragem é obtido.

Foi feita a aproximação de que todo o Tiocianato dissolvido está presente como  $\text{SCN}^-$ . Isto não é correto, porque mais ou menos o Tiocianato combina-se com o indicador, íon férrico, para formar  $\text{FeSCN}^{+2}$ . Numa solução saturada com AgCl e Tiocianato a seguinte relação é mantida:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{SCN}^-]$$

além disso:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} \approx 100$$

Em presença de  $\text{Fe}^{+3}$  parte dos íons Tiocianato formam  $\text{FeSCN}^{+2}$ , de coloração vermelha. Deste modo, numa suspensão composta de AgCl e AgSCN e íon  $\text{Fe}^{+3}$  temos:

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 5/6



Em 100 ml de uma solução que contém  $HNO_3$  e  $Fe^{+3}$  a coloração vermelha é detectável quando  $FeSCN^{+2}$  é  $6,4 \cdot 10^{-6}$  M. Então, temos o ponto de viragem na Titulação Volhard.



desde que  $[Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10}$  nós achamos no ponto de viragem que:  $Cl^- = 7,2 \cdot 10^{-6}$

como:  $\frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} \cdot 100 = [SCN^-] = 7,2 \cdot 10^{-6}$

A constante do equilíbrio K:

$$K = \frac{[Fe^{+3}] [SCN^-]}{[FeSCN^{+2}]} = 7,25 \cdot 10^{-3}$$

Da relação acima segue que no ponto de viragem a concentração de  $Fe^{+3}$  deveria ser 0,64. Realmente, no ponto de viragem a concentração de  $Fe^{+3}$  deve ser menor, pois a esta alta concentração a coloração do ferro interferiria na detecção do ponto de viragem.

Swift e colaboradores usavam estas considerações teóricas no desenvolvimento do método simplificado de Volhard, obtiveram um ponto de viragem acurado a uma concentração 0,2 M de  $Fe^{+3}$ .

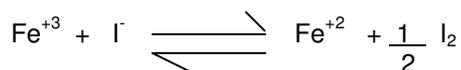
Swift e colaboradores desenvolveram dois (2) métodos:

Num método Tiocianato Férrico é usado como indicador direto e nenhuma titulação posterior é necessária.

O outro método relembra o método original de Volhard, mas, necessita de duas titulações posteriores. O ponto de viragem nos 2 métodos é estável.

Na titulação de  $Br^-$  de acordo com o método de Volhard, nenhuma dificuldade é encontrada no ponto de viragem pois  $AgBr$  é levemente menos solúvel que o  $AgSCN$ .

Iodeto também pode ser determinado com muita acuracidade pelo método de Volhard. Neste caso não deveria ser adicionado indicador férrico até haver um excesso de prata, pois o iodo dissolvido reage com o  $Fe^{+3}$  com liberação de  $I_2$ :



## 7.0. REGISTROS

Ficha de análise FL-11

	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>MA-03-00</b>
	<b>DETERMINAÇÃO DE CLORETO MÉTODO VOLHARD</b>	<b>Emissão inicial:</b> 17.04.2007 <b>Última revisão:</b> 17.04.2007
		<b>Pág.:</b> 6/6

#### 8.0. CONTROLE DE DISTRIBUIÇÃO

CONTROLE DE DISTRIBUIÇÃO	CÓPIAS
LCQ	01

#### 9.0. CONTROLE DAS REVISÕES

Revisão	Data	Histórico das Alterações
00	17.04.2007	Emissão inicial

Cópia Controlada