

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO BIS-HIDROGENOFOSFATO DE TITÂNIO

DETERMINATION OF THE TITANIUM BIS-HYDROGEN PHOSPHATE SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT

Larissa Amorim Coutinho Franqueira

Aluna de graduação de Licenciatura em Química
3º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período BIBIC ou PIBITI/CETEM: novembro de 2018 a julho de 2019

Manuel Castro Carneiro

Orientador, Doutor em Química
mcarneiro@cetem.gov.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Co-orientador, Mestre em Química
aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

A determinação da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) de um sal possibilita a previsão da sua solubilidade em diferentes meios reacionais. Dentre os sais insolúveis, o bis-hidrogenofosfato de titânio, $Ti(HPO_4)_2$, possui diversas aplicações nas áreas de tratamento e dessalinização de água, catálise e sensoriamento ambiental. Para determinar o K_{ps} , é importante sintetizar o composto com alto grau de pureza. Neste trabalho, diferentes métodos foram testados para a síntese do $Ti(HPO_4)_2$. A caracterização do produto foi realizada pelos métodos de espectrometria de absorção atômica (EAA), microscopia eletrônica de varredura acoplada ao detector de microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e difratometria de raios-X (DRX). Os resultados obtidos revelaram que ainda não foi possível sintetizar o $Ti(HPO_4)_2$ com pureza adequada para a determinação de seu K_{ps} .

Palavras chave: bis-hidrogenofosfato de titânio, solubilidade, K_{ps} .

ABSTRACT

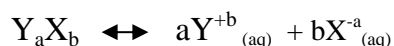
The determination of the solubility product constant (K_{sp}) of a compound allows to predict its solubility in different reactive media. Among the insoluble salts, the titanium bis-hydrogen phosphate, $Ti(HPO_4)_2$, has several applications in the treatment and desalination of water, catalysis and ambiental sensing. In order to determine the K_{sp} , it is important to obtain the compound with high degree of purity. In this work, different methods were tested for the synthesis of $Ti(HPO_4)_2$. The product characterization was performed by atomic absorption spectrometry (AAS), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy detector (SEM/EDS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and X-ray diffractometry (XRD). The results showed that the $Ti(HPO_4)_2$ synthesis with satisfactory purity to measure its K_{sp} has not been possible yet.

Keywords: titanium bishydrogenphosphate, solubility, K_{sp} .

1. INTRODUÇÃO

Quando um equilíbrio é estabelecido entre a fase sólida e os íons em uma solução saturada de um sal composto por eletrólitos, as concentrações são governadas por uma constante de equilíbrio chamada de constante do produto de solubilidade, K_{ps} .

O uso do K_{ps} é similar ao de outras constantes de equilíbrio. Entretanto, como as interações íon-íon em soluções eletrolíticas concentradas provocam um desvio da idealidade, o K_{ps} é usado apenas para sais pouco solúveis. Seja um sal levemente solúvel Y_aX_b :



O equilíbrio de dissolução do eletrólito Y_aX_b será expresso pela Equação:

$$K_{ps} = [Y^{+b}]^a \cdot [X^{-a}]^b$$

Onde Y é a concentração do cátion (elevada ao coeficiente estequiométrico a), e X a concentração do ânion (elevada ao seu coeficiente estequiométrico b) (OHLWEILER, 1981).

A determinação do K_{ps} de um sal é de fundamental importância para a previsão de sua solubilidade em diferentes sistemas, tais como em água pura, sistemas com diferentes valores de pH e na presença de íons complexantes. Para a determinação do K_{ps} , é necessário inicialmente obter o sal com alto grau de pureza, tendo em vista que íons contaminantes podem interferir no valor medido. O método mais simples de se medir uma constante de equilíbrio é fazer com que o sistema atinja o equilíbrio químico em uma temperatura constante, e analisar a solução resultante para determinar a concentração das espécies químicas presentes, sem que o equilíbrio seja perturbado. Entretanto, a maioria dos métodos clássicos de análise envolve a reação da espécie a ser analisada com outro composto, perturbando assim o equilíbrio. Há uma série de métodos pelo qual se pode determinar a constante de equilíbrio sem que haja perturbação do equilíbrio, tais como: (i) espectrofotometria; (ii) extração por solventes; (iii) troca iônica; (iv) métodos potenciométricos e (v) métodos condutimétricos (Butler, 1964). Quando um dos íons do sal é um ácido fraco ou uma base fraca, a variação da acidez da solução conduz a uma mudança da concentração de equilíbrio deste íon, e consequentemente a solubilidade do sal. Se a constante de ionização do ácido fraco ou base pode ser determinada de forma independente, ou se é possível variar a acidez em uma ampla faixa, os dados experimentais podem ser plotados em uma curva e as constantes determinadas com um ajuste linear (BUTLER, 1964).

O bis-hidrogenofosfato de titânio, $Ti(HPO_4)_2$ é um sal pouco solúvel em água e tem como principal propriedade a alta capacidade de troca iônica. Entre os hidrogenofosfatos análogos, como os de zircônio, háfnio, germânio, estanho e chumbo, o de titânio possui a maior capacidade de troca iônica, demonstrando assim sua potencialidade como trocador iônico. Esse composto possui aplicações muito estudadas na literatura, quais sejam: condução de prótons, intercalação, catálise, dessalinização da água, células de combustível e sensoriamento ambiental (BURNELL, 2011). Apesar da sua importância, seu K_{ps} ainda não foi determinado. Esta constante é de extrema importância para o estudo da solubilidade desse sal em diferentes meios reacionais, tais como água pura, sistemas com diferentes valores de acidez e na presença de diferentes complexantes, a fim de auxiliar o desenvolvimento de suas aplicações.

2. OBJETIVO

Determinar o K_{ps} do bis-hidrogenofosfato de titânio a 25°C através da determinação de sua solubilidade em diferentes valores de pH.

Sintetizar o bis-hidrogenofosfato de titânio com alto grau de pureza.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese

O primeiro método de síntese do $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ testado foi o proposto por Kandil et. al., 2017. Inicialmente, uma solução de sulfato de titânio IV, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, foi preparada adicionando 100 mL de H_2SO_4 98% m/m, a 5 g de óxido de titânio IV (TiO_2) contendo 50 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A mistura foi gradualmente aquecida até 200°C em bico de Bunsen e mantida nesta temperatura até a dissolução completa dos sólidos. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, foram adicionadas quantidades equimolares de H_3PO_4 85% m/m para a precipitação de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ a 65°C .

O segundo método de síntese testado foi baseado na obtenção do hidrogeno fosfato de titanila amorfo, $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$, como precursor da síntese de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$. Na primeira etapa de síntese, 2 g de TiO_2 e 20 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ foram transferidos para um cadinho de platina e a mistura foi fundida em bico de Bunsen. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a amostra fundida foi pulverizada em moinho de bolas até passar completamente em peneira de $106\ \mu\text{m}$. A massa foi transferida para um béquer, onde foram adicionados em torno de 400 mL de H_2SO_4 5% v/v. A dissolução ácida foi realizada sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, quantidades equimolares de H_3PO_4 85% m/m foram adicionadas para a precipitação do $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ amorfo. O produto obtido foi transferido para um tubo de centrífuga, lavado exaustivamente com água para a remoção do excesso de fundente, e seco em estufa a 60°C . Posteriormente, a síntese de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ foi realizada adicionando-se 30 mL de H_3PO_4 85 % m/m a 1 g do produto obtido na síntese anterior, que estava contido em um frasco de teflon. Um condensador foi conectado a este frasco e a mistura foi aquecida em chapa elétrica a 170°C por 48 h. O produto obtido foi transferido para um tubo de centrífuga, lavado exaustivamente com água, e em seguida, seco em estufa a 60°C .

3.2. Caracterização dos Produtos Obtidos nas Sínteses

A caracterização dos produtos de síntese foi realizada por DRX e MEV/EDS. A digestão ácida da amostra de $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ conduzida para a sua caracterização química consistiu na sua dissolução, à temperatura ambiente, em uma mistura ácida (4 mL de HNO_3 + 4 mL de HF). Em seguida, o excesso de HF foi complexado com 24 mL de solução de H_3BO_3 5% m/v. A solução foi então transferida para um frasco volumétrico de 50 mL, e o volume aferido com água deionizada. A solução obtida foi analisada por EAA para a determinação das frações mássicas de titânio e potássio e por ICP OES para a determinação das frações mássicas de enxofre e fósforo. A caracterização mineralógica do produto de síntese de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ foi realizada DRX e MEV/EDS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No primeiro método de síntese, ao ser adicionado H_3PO_4 , não ocorreu formação de precipitado. A ausência de precipitado pode estar relacionada à baixa concentração de HPO_4^- no equilíbrio, que foi resultante da elevada acidez da solução.

No segundo método de síntese, a caracterização mineral por DRX do produto obtido na síntese do precursor revelou um sólido completamente amorfo, tendo em vista a ausência de picos no difratograma. Os resultados encontrados por EAA e ICP OES para a caracterização química são apresentados na Tabela 1. A razão molar 1:1 de fósforo/titânio encontrada no produto de síntese está de acordo com aquela esperada teoricamente para o composto $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$. Entretanto, a elevada fração mássica de potássio encontrada indica uma possível contaminação do produto pela substituição do hidrogênio do $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ por este metal alcalino, já que o hidrogeno fosfato de titanila é um trocador iônico. Contudo, pelo fato do $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ ser somente um intermediário para a síntese do $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, o potássio poderia ser removido durante a síntese do produto final.

A caracterização por DRX do produto de síntese obtido a partir da reação de H_3PO_4 com $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ (segundo método) revelou que o único produto cristalino correspondeu ao $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$. Nenhum outro contaminante foi detectado por esta técnica. A Figura 1 apresenta o difratograma desse produto, e a Tabela 2 apresenta o resultado da análise por MEV/EDS.

Tabela 1. Resultados da caracterização do produto de síntese do precursor por EAA e ICP OES.

% m/m Ti	% m/m P	% m/m de K	% m/m de S	Razão molar P/Ti
17 ± 2	11 ± 1	$2,1 \pm 0,1$	$< 0,01\%$	$1,0 \pm 0,2$

O desvio corresponde ao intervalo de confiança de 95% para $n=5$.

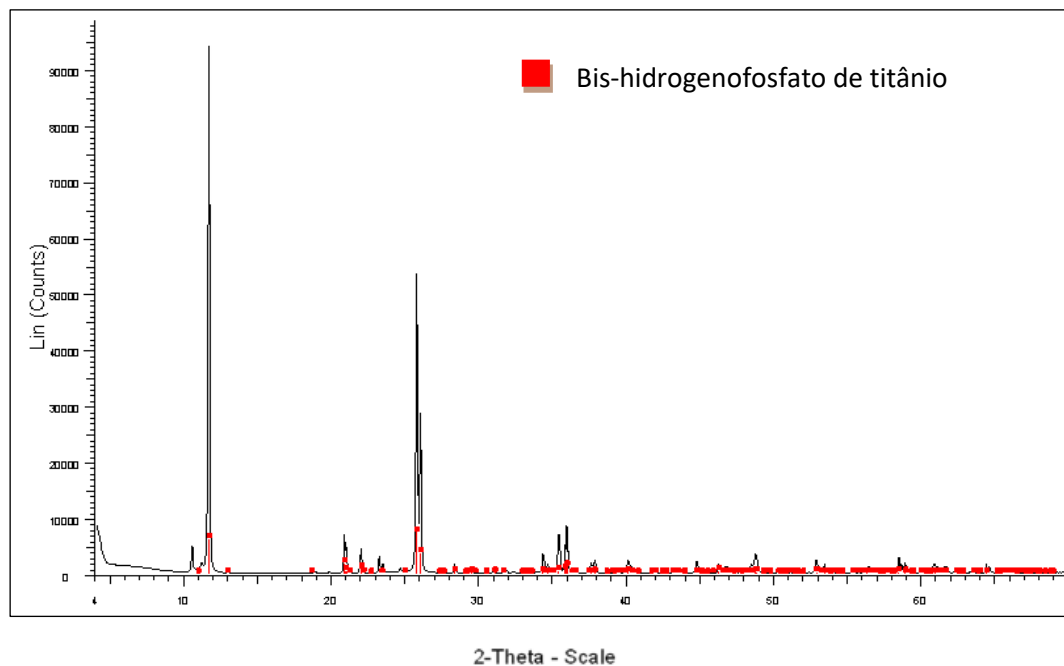


Figura 1: Difratograma de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$

Tabela 2: Resultados de análise química obtidos para o produto de síntese de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ por MEV/EDS.

Elemento	% m/m	mol/%
O	48,14	3,01
P	26,19	0,85
Ti	23,50	0,49
K	2,17	0,06

Com base nos dados obtidos a partir da análise de MEV/EDS, foi possível concluir que o produto de síntese ainda possui contaminação significativa de potássio proveniente do fundente, sugerindo que a segunda etapa de síntese não foi capaz de remover esta contaminação. Além disso, a razão molar do fósforo/titânio calculada por intermédio dos dados obtidos através do EDS foi de 1,73. Como a razão molar P/Ti esperada para $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ era igual a 2, este resultado sugere que $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ pode não ter sido quantitativamente convertido para $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ nas condições reacionais testadas. Portanto, como não foi possível obter o sal com alto grau de pureza, o valor do seu K_{ps} não pode ser determinado. Tendo em vista que a análise de MEV/EDS é pontual, este resultado pode não ser representativo da amostra e deve ser confirmado por outra técnica analítica.

5. CONCLUSÕES

Em função dos resultados encontrados, é possível concluir que as tentativas de síntese do bis-hidrogenofosfato de titânio puro não foram satisfatórias. Enquanto no primeiro método de síntese nenhum produto foi obtido, o segundo método aparentemente resultou em um produto misto de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ e $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ contendo contaminação por potássio oriundo do fundente, o que inviabilizou a determinação da constante do produto de solubilidade de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pelo auxílio financeiro, ao Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e ao Manuel Castro Carneiro pela orientação e a Maria Inês Couto Monteiro pela revisão detalhada deste trabalho. A todos os funcionários pelo auxílio e aprendizagem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BURNELL, V. The Synthesis, Characterization and Ion Exchange of Mixed Metal Phosphates. University of Birmingham, p. 7, 2011.

BUTLER, J.N., Ionic Equilibrium A Mathematical Approach, Addison-Wesley publishing company, 1ª Ed, p. 34-37, London, 1964.

KANDIL, A.T; Abdel-Aal E.A.; Abdel Rahman E.A.; Taha M.H., Synthesis of Amorphous Titanium Phosphate using Dihydrate Wet-Process Phosphoric Acid, Nature and Science, 2017.

OHLWEILER, O. Química Analítica Quantitativa, v. 1. 3ª Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, Porto Alegre, 1981.