

DESENVOLVIMENTO DE UM PROGRAMA PARA MODELAGEM DA CURVA DE TITULAÇÃO DE TRAÇOS DE CARBONATO EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO CONCENTRADO EM SISTEMA FECHADO

DEVELOPMENT OF A COMPUTER CODE FOR MODELING THE TRACE CARBONATE TITRATION CURVE IN A CLOSED SYSTEM OF A SOLUTION CONTAINING CONCENTRATED LITHIUM HYDROXIDE

Mateus Perissé Moreira

Aluno de Graduação do 9º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: janeiro de 2019 a julho de 2019
perissemateus@gmail.com

Manuel Castro Carneiro

Orientador, D.Sc.
mcarneiro@cetem.gov.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Co-orientador, M.Sc.
aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

Atualmente o hidróxido de lítio (LiOH) de alto grau de pureza é amplamente utilizado como matéria prima na fabricação de baterias. Uma de suas principais impurezas é o íon carbonato. O método de titulação geralmente é aplicado para quantificar carbonato em amostras com fração mássica maior que 1% deste íon. Neste trabalho foram determinados os parâmetros ótimos da titulação através da modelagem do sistema descrito pelas equações de equilíbrio químico para quantificar carbonato em fração mássica menor que 1%, em solução altamente alcalina. Um código computacional utilizando MATLAB® foi desenvolvido para determinar o pH da solução em função do volume de titulante adicionado. Além disso, o código foi feito de forma a simular um planejamento fatorial para três variáveis estudadas (concentração inicial de carbonato, o incremento de volume de titulante e a concentração do titulante). Simulações iniciais indicam que seria possível quantificar carbonato da ordem de 19 a 25 mg L⁻¹ em solução, ou seja, 0,076 a 0,10% m/m de carbonato em LiOH.

Palavras chave: hidróxido de lítio, titulação, carbonato, simulação computacional, MATLAB®, equilíbrio químico.

ABSTRACT

Currently the lithium hydroxide (LiOH) of high degree of purity is widely used as a raw material in the manufacture of batteries. One of its main impurities is the carbonate ion. The titration method is usually applied to quantify carbonate in samples with mass fraction greater than 1%. In this work the titration optimum parameters were determined by modeling the system described by the equations of chemical equilibrium to quantify carbonate mass fraction lower than 1%, in highly alkaline solution. Therefore, a computational code using MATLAB® was developed to determine the pH of the solution as a function of the volume of titrant added. In addition, the code was developed in order to simulate a factorial planning for three studied variables (initial concentration of carbonate, the increased volume of titrant and the concentration of titrant). Initial simulations indicate that it would be possible to quantify carbonate from 19 to 25mg L⁻¹, in solution or 0.076 to 0.10% m/m of carbonate in LiOH.

Keywords: Lithium hydroxide, titration, carbonate, computer simulation, MATLAB®, chemical equilibrium.

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da era da tecnologia, a demanda mundial por baterias que fornecem energia para celulares, notebooks, câmeras digitais e até carros elétricos tem aumentado de forma expressiva (GARSIDE, 2019). Nesse sentido, tem-se estudado formas de maximizar a eficiência e reduzir a massa dessas baterias. Atualmente, o segundo tipo mais vendido de lítio grau bateria é o hidróxido de lítio com grau de pureza superior a 99% e o principal contaminante é o carbonato de lítio (BRAGA, 2013). Portanto, é necessário avaliar as técnicas para quantificação dessas impurezas. Uma das principais técnicas para a determinação de carbonato é a titrimetria ácido/base, que é comumente empregada apenas para a determinação de frações mássicas superiores a 1%. Esta limitação exige o desenvolvimento de métodos para determinação de carbonato em amostras de hidróxido de lítio contendo fração mássica inferior a 1%.

Um outro problema relacionado à determinação de carbonato em amostras de hidróxido de lítio é a elevada força iônica da solução aquosa, que provoca desvios da idealidade. Para solucionar este problema, é necessário calcular a verdadeira atividade dos íons através dos coeficientes de atividade. Tais cálculos, em soluções eletrolíticas de força iônica $> 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ necessitam de modelos físico-químicos que consideram interações de curto e longo alcance entre os íons. O modelo mais simples é o de Debye-Hückel, que é impreciso para soluções de elevada força iônica. Os modelos de Davies e Pitzer são utilizados para forças iônicas até $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e até $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o modelo estendido da equação de Davies pode ser bem aplicado até $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ (SAMSON *et al.*, 1999), dentro da faixa de trabalho usada nesta titulação simulada. Por isso, tal modelo foi escolhido para ser utilizado nos tratamentos físico-químicos.

2. OBJETIVOS

Desenvolver um código computacional capaz de retornar condições ideais para determinação de carbonato em meio de hidróxido de lítio.

Modelar as equações de equilíbrio químico, balanço de carga e balanço de massa que descrevem o sistema, corrigidas pelos coeficientes de atividade para cada íon. Estudar as variações de parâmetros da titulação por meio da execução *in silico* de um planejamento fatorial das condições de titulação.

3. MÉTODOS

Este estudo divide a titulação em duas etapas: a primeira, uma titulação com ácido forte para neutralizar o excesso de hidróxido de lítio e a segunda, com ácido diluído para titular o carbonato. Além disso, na simulação foi considerado apenas um sistema sob atmosfera de gás inerte, para evitar a contaminação do CO₂ atmosférico. Além disso, a amostra utilizada nas simulações foi virtualmente preparada pela dissolução de 5 g de LiOH em 200 mL de água.

Inicialmente foram considerados a modelagem teórica do sistema físico-químico que rege a titulação e o desenvolvimento do código na plataforma MATLAB®. Para a primeira parte, consideraram-se as reações químicas de equilíbrio do carbonato em água, os coeficientes de atividades para os íons, bem como os balanços de massa e de carga e ainda o fator de diluição determinado pelo volume de titulante adicionado. Já a parte computacional do projeto baseou-se no resultado matemático obtido com auxílio de MATLAB® para estudar diferentes condições de titulação variando-se parâmetros como: concentração de titulante ($0,001$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), volume de gota de titulante adicionado ($0,005$ a $0,05 \text{ mL}$) e concentração inicial de carbonato ($2,5$ a 25 mg L^{-1}).

O programa simula uma titulação calculando o pH da amostra titulada após cada incremento de volume de titulante, simulando uma curva de titulação tradicional (Figura 1A). Na titulação de carbonato em uma matriz contendo uma base forte, o primeiro ponto de equivalência (PE) corresponde à titulação da base forte e a conversão do carbonato em bicarbonato. Já o segundo PE corresponde à conversão de bicarbonato em ácido carbônico. Portanto, a diferença entre o

volume de titulante gasto no segundo e primeiro PE é usado para o cálculo da concentração de carbonato na amostra. Para determinar os PEs foram consideradas a primeira e segunda derivada do pH em relação ao volume (Figura 1B). Para estudar a separação entre os PEs foi introduzido o pacote SPECTRUM (O'HAVER, 2019) para calcular a resolução entre os picos (Rs) (SNYDER et al., 1997)

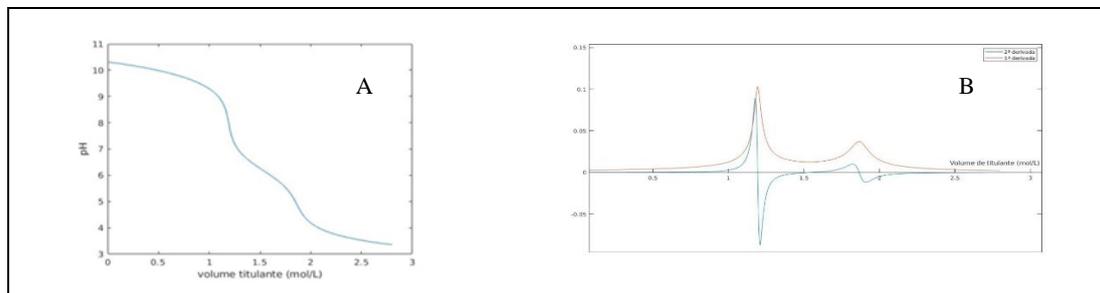


Figura 1: (A) simulação da titulação com HCl de uma mistura de base forte (LiOH) e carbonato. (B) primeira e segunda derivadas do pH em função de volume.

O funcionamento do programa desenvolvido pode ser melhor visualizado no fluxograma da Figura 2. O código realiza o cálculo de pH para cada volume de titulante adicionado, do PE e da Rs para as diferentes condições do planejamento fatorial. A resposta final se dá por meio de uma tabela com os PEs, condições iniciais e Rs, sendo consideradas como ótimas as condições que permitiram a titulação da menor fração mássica e concentração de carbonato com $R_s > 1$.

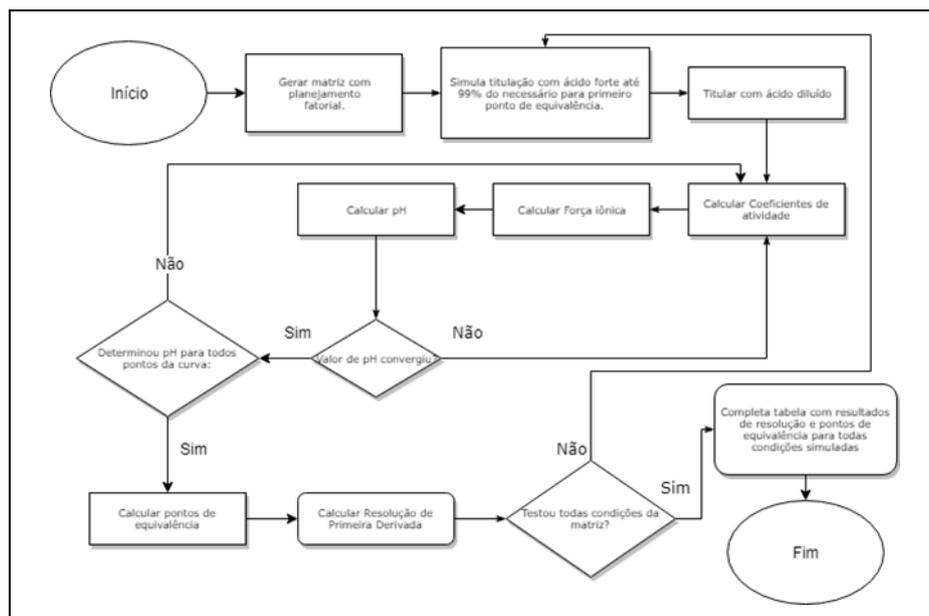


Figura 2: Fluxograma de funcionamento do código desenvolvido em Matlab® para simular a curva de titulação e os PEs de titulações de carbonato em solução alcalina de hidróxido de lítio dadas as condições iniciais para uma matriz resultado de um planejamento fatorial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Modelagem Físico Química das Equações de Equilíbrio Químico

A titulação de uma mistura de LiOH/carbonato com HCl pode ser expressa por um polinômio de quarto grau como demonstrado abaixo na Equação 1:

$$a[H^+]^4 + b[H^+]^3 + c[H^+]^2 + d[H^+] + e = 0 \quad (1)$$

$$a = \gamma_{OH} \gamma_{HCO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H^3$$

$$b = [\gamma_{OH} \gamma_{HCO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H^3 (f C_{LiOH} + 2f C_{Li_2CO_3} - f' C_{HCl}) + K_1 \gamma_{OH} \gamma_{H_2CO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H^2]$$

$$c = [\gamma_{OH} \gamma_{H_2CO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H^2 K_1 (f C_{LiOH} + f C_{Li_2CO_3} - f' C_{HCl}) + K_1 K_2 \gamma_{OH} \gamma_{H_2CO_3} \gamma_{HCO_3} \gamma_H - K_w \gamma_{HCO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H^2]$$

$$d = [\gamma_{OH} \gamma_{H_2CO_3} \gamma_{HCO_3} \gamma_H K_1 K_2 (f C_{LiOH} - f' C_{HCl}) - K_1 K_w \gamma_{H_2CO_3} \gamma_{CO_3} \gamma_H]$$

$$e = -\gamma_{H_2CO_3} \gamma_{HCO_3} K_1 K_2 K_w$$

γ_X é o coeficiente de atividade do íon X, K_1 e K_2 são as constantes de dissociação do ácido carbônico, f e f' são os fatores de diluição.

4.2. Resultados Computacionais

Após a execução de algumas simulações foi possível selecionar algumas condições experimentais em que é possível determinar carbonato em condições abaixo de 1% m/m (Tabela 1). É relevante notar que as simulações foram feitas variando apenas 3 parâmetros. Simulações incluindo um 4º fator, como o percentual titulado na primeira etapa (com ácido HCl concentrado) indicou que um maior percentual de neutralização inicial, permite uma melhor resolução entre os picos. Por outro lado, uma menor concentração de ácido na segunda etapa e menor volume de gota (titulante) também permitem uma melhoria na resolução de picos. Na Tabela 1 são apresentados os melhores resultados da simulação.

Tabela 1: Resultados de simulação do programa com uma primeira etapa de titulação até 99% de neutralização da hidroxila com HCl 12 mol L⁻¹ e uma massa inicial de hidróxido de lítio de 5 g em 200 mL.

Incremento de volume (mL)	Concentração de titulante (mol L ⁻¹)	Concentração inicial de carbonato (mg L ⁻¹)	Resolução calculada
0,005	0,1	25,0	1,16
0,005	0,1	19,4	0,97

5. CONCLUSÕES

Um modelo matemático que pode ser considerado uma boa representação para a titulação estudada foi obtido, tendo em vista que os dados simulados pela Equação 1 possuem o comportamento esperado para tal titulação. Vale ressaltar que estudos experimentais podem ter pequenos desvios do modelo, visto que fatores como o erro alcalino não foram levados em consideração.

O MATLAB® provou ser uma plataforma eficiente para simular titulações, realizando cerca de 125 simulações em menos de 5 minutos. Os resultados obtidos por simulação indicam que é possível quantificar o íon carbonato em solução na faixa de 19 a 25 mg L⁻¹, nas condições estudadas. Avaliando-se ainda os comportamentos das variáveis estudadas na titulação conclui-se, por fim, que alguns procedimentos podem ser adotados durante a titulação de traços de um ácido ou base polifuncional na presença de outro mono funcional em maior concentração

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial no setor da COAMI, ao CNPq pelo auxílio financeiro de grande importância para motivação nesse início de vida profissional, a todos funcionários pelo suporte e aprendizagem e aos meus orientadores Manuel Castro Carneiro e Andrey Linhares Bezerra de Oliveira pela oportunidade de participar na elaboração e no desenvolvimento deste projeto e a Maria Inês Couto Monteiro pela revisão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, P.F.A., FRANÇA, S.C.A. **Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico**. CETEM/MCTI 2013. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/series/serie-estudos-e-documentos>> Acesso em: 04 jul 2019.

GARSIDE, M. *Total global consumption of lithium from 2008 to 2016*. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/451999/global-total-consumption-of-lithium>> Acesso em: 04 jul 2019

O'Haver, T. **Pragmatic Introduction to Signal Processing**. University of Maryland at College Park. Disponível em: <<https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/index.html>> Acesso em: 04 jul 2019.

SNYDER, R.L, KIRKLAND J.J., GLAJCH, J.L. PRACTICAL HPLC METHOD DEVELOPMENT. John Wiley & Sons, Inc, 1997, cap 2.

SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. **Computational Material Science**, v.15, p.285-294, 1999.