

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

DETERMINATION OF THE TITANIUM BIS-HYDROGENPHOSPHATE SOLUBILITY PRODUCT CONSTANT

Gabriel Delier Santos da Silva

Aluno de graduação de Química 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período BIBIC ou PIBITI/CETEM: novembro de 2019 a julho de 2020

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

O bis-hidrogenofosfato de titânio, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, é um sal de baixa solubilidade que apresenta as mais variadas aplicações, devido à sua elevada capacidade de troca catiônica, com destaque para o tratamento de efluentes. Apesar disso, sua constante do produto de solubilidade (K_{ps}) é desconhecida e sua determinação seria de extrema importância para prever o comportamento desse sólido em diferentes sistemas e auxiliar na modelagem de equilíbrios químicos envolvendo troca iônica. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização do bis-hidrogenofosfato de titânio com alto grau de pureza para determinação de seu K_{ps} . A síntese foi realizada a partir da reação entre TiCl_4 e H_3PO_3 85% m/m. A caracterização estrutural foi realizada por difratometria de raios-X (DRX) e a caracterização química pela determinação gravimétrica de água de cristalização e determinação de P e Ti por espectrofotometria UV-VIS. Os resultados revelaram que foi possível sintetizar o α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 99% m/m de pureza

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

ABSTRACT

Titanium bis-hydrogen phosphate, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, is a salt with low solubility that presents the most varied application, due to its high cationic exchange capacity, especially water and effluent treatment. Despite this, its solubility product constant (K_{sp}) is unknown and the K_{sp} determination would be of fundamental importance to predict the behaviour of this solid in different systems and to assist in the modelling of chemical equilibria involving ionic exchange. This work aimed in the synthesis and characterization of titanium bis-hydrogen phosphate with high purity grade for the determination of K_{sp} . The synthesis was performed by the reaction between TiCl_4 and H_3PO_3 85% m/m. The structural characterization was performed by X-ray diffractometry (XRD) and the chemical characterization by crystallization water gravimetric determination and spectrophotometric determination of P and Ti. The results revealed that α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized with 99% w/w purity.

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

1. INTRODUÇÃO

O bis-hidrogenofosfato de titânio, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, é um sal de baixa solubilidade em água apresentando aplicações na condução de prótons, intercalação de compostos orgânicos que apresentam basicidade, catálise, dessalinização da água, células de combustível e sensores devido a sua elevada capacidade de troca iônica, comparada as resinas orgânicas usuais e a outros trocadores inorgânicos. Possui ainda resistência a temperatura, radiação e a soluções oxidantes. Dentre os fosfatos análogos, a forma alfa possui o maior potencial de troca iônica (7,76 mEq H^+ /g), removendo metais tóxicos e íons radioativos possuindo seletividade para alguns metais de acordo com a eletronegatividade e tamanho (Burnell, 2011). Esta capacidade é afetada pelo grau de cristalinidade, característica estrutural e o tipo de íon trocador (Trublet, 2018). Apesar de ser um sal já bastante estudado, sua constante do produto de solubilidade (Kps) ainda não é conhecida. Esta constante permite prever a solubilidade do sal em diferentes meios reacionais, seja em água pura, diferentes valores de pH, presença de agentes complexantes ou precipitantes e dessa forma, é importante para modelagem de equilíbrios químicos envolvendo esse sal.

A constante do produto de solubilidade é a forma matemática de se expressar o equilíbrio formado por um sólido iônico e sua solução saturada, sendo uma constante calculada a partir das atividades das espécies presentes no meio. Para $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ temos:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ti}^{4+}][\text{HPO}_4^{2-}]^2 \quad (2)$$

Por convenção, a atividade de um sólido é próxima a unidade, logo a expressão do Kps se resume a atividade das espécies iônicas em solução. Se tratando de um sólido pouco solúvel no meio, a atividade dos íons é aproximadamente igual as suas concentrações, originando a forma simplificada de cálculo do Kps (2) (Ohlweiler, 1981).

Para se determinar o Kps de um sal, é importante sua obtenção com alto grau de pureza de modo a evitar interferências de equilíbrios paralelos. Esta determinação pode ser efetuada simplesmente pela quantificação das concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio de solubilidade podendo levar um longo tempo para ser atingido ou ainda não produzir uma concentração de íons mensurável. Para medição das concentrações os métodos analíticos os espectrofotométricos, potenciométricos, condutimétricos, troca iônica e extração por solvente são mais adequados para análise, pois estes não geram perturbações ao equilíbrio estabelecido (Butler, 1964).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e determinação da constante do produto de solubilidade do bis-hidrogenofosfato de titânio.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese

O procedimento de síntese utilizado foi proposto por Ortíz-Oliveros *et al* (2014). Em um balão de fundo redondo de duas bocas previamente purgado com nitrogênio e conectado a um lavador de gases, TiCl_4 foi adicionado lentamente ao reator contendo H_3PO_4 85% m/m na proporção molar 2:1 P:Ti. A reação foi então conduzida a 114°C com agitação constante por 3 horas. Após este tempo, água destilada foi adicionada ao balão para interromper a reação e a mistura foi deixada em repouso por 72 horas. O produto foi então lavado com água deionizada e centrifugado até que as águas de lavagem atingissem pH constante. O material foi seco à 110°C e arrefecido em dessecado.

3.2. Caracterização

A caracterização estrutural do produto de síntese foi realizada pela técnica de difração de raios-X (DRX) em um equipamento com radiação $\text{Co K}\alpha$ da Bruker, modelo AXS D4 Endeavour A

identificação dos minerais foi realizada com um software Bruker-AXS's Diffracplus EVA com o banco de dados PDF4 + 2019. A caracterização química foi realizada por dois métodos: determinação gravimétrica de água de cristalização e determinação espectrofotométrica de P e Ti em um espectrofotômetro da Thermo Scientific modelo Genesys 150. Para análise gravimétrica mediu-se em duplicata 0,3g do produto da síntese seco a 110°C em cadinhos de porcelana previamente tarados. As réplicas foram então calcinadas a 1000°C em mufla até atingir massa constante, arrefecidas em dessecador para medição da massa final. A perda está relacionada com a quantidade de água de cristalização presente no produto da síntese. A digestão do produto para análise por espectrofotometria UV-VIS foi realizada em triplicata, medindo-se ao décimo de mg, 50 mg da amostra e 5 g de sulfato de amônio em Erlenmeyer. Em seguida, foram adicionados 10,0 mL de H₂SO₄ concentrado aquecendo-se a mistura em chapa de aquecimento a 250°C até solubilização completa do sólido. Após a solubilização e arrefecimento, o digerido foi transferido para balão volumétrico e o volume final foi ajustado para 100,00 mL com água deionizada. A solução obtida foi utilizada para determinação de fósforo pelo método colorimétrico do ácido ascórbico (Klaus *et al*, 1999) e titânio pelo método colorimétrico do peróxido de hidrogênio (Marczenko *et al*, 2000).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma obtido por DRX para o produto da síntese. Por meio da comparação do difratograma com a base de dados do equipamento, o sólido sintetizado corresponde a forma alfa do produto desejado, α -Ti(HPO₄)₂.H₂O. Nenhum outro sólido cristalino foi identificado por esta técnica.

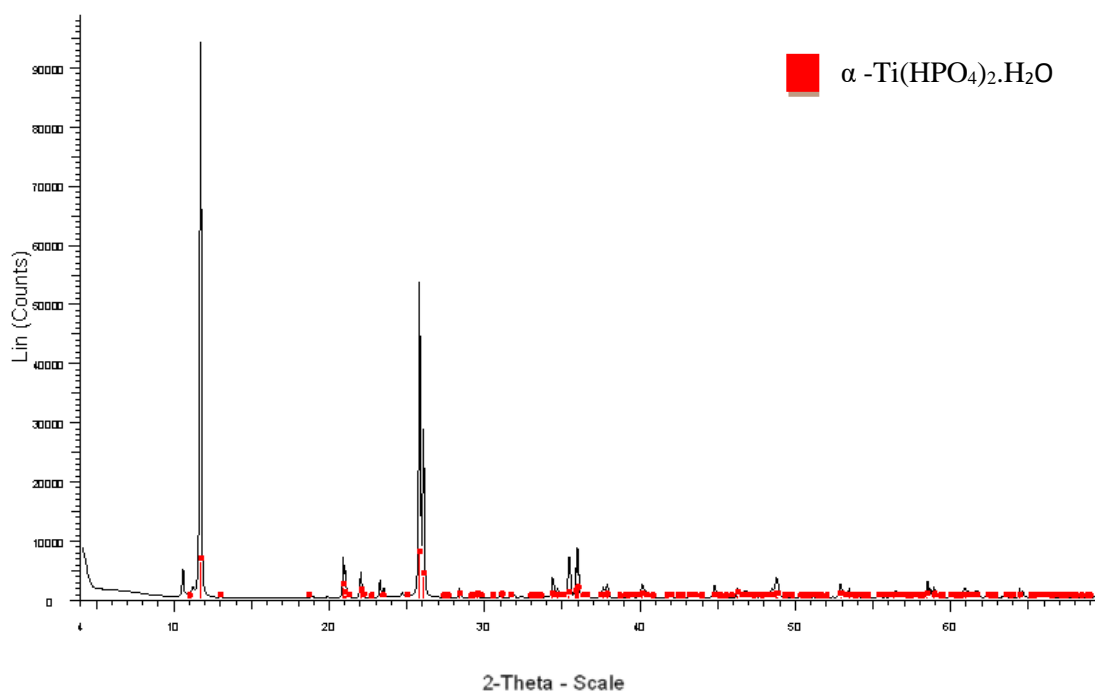


Figura 1: Difratograma do produto de síntese mostrando a presença de α -Ti(HPO₄)₂.H₂O

A partir da caracterização química foi possível obter as razões estequiométricas entre os componentes do sólido, além de sua pureza. O bis-hidrogenofosfato de titânio, em sua composição teórica, possui para cada 2 mol de fósforo um mol de titânio e um mol de água de cristalização para cada mol de Ti(HPO₄)₂.H₂O. Estas razões fornecem informações da pureza do sólido. Se não forem atingidas evidenciam que o sólido não se apresenta.

A fração mássica teórica de Ti e P no Ti(HPO₄)₂.H₂O é de 18,6 e 24,0% m/m, respectivamente e razão molar P:Ti igual a 2. A Tabela 1 apresenta os resultados encontrados para o sólido sintetizado considerando um nível de confiança de 95%. A pureza do sólido foi de (99 ± 3)% m/m de Ti(HPO₄)₂.H₂O, tendo sido calculada a partir do resultado encontrado para fração mássica de

P. A quantificação de fósforo e titânio por espectrofotometria UV-VIS indicou uma razão molar P/Ti de $1,9 \pm 0,1$ e fração mássica de P de $(24,0 \pm 0,7)\%$ m/m e de Ti igual a $(19,0 \pm 0,5)\%$ m/m, estando de acordo com os valores teóricos esperados para uma amostra pura. A análise gravimétrica confirmou o resultado de DRX, revelando a presença de $(13,70 \pm 0,01)\%$ m/m de H₂O, equivalendo a uma água de cristalização na estrutura por mol de Ti(HPO₄)₂. Os resultados da análise gravimétrica encontram-se na tabela 2, para um nível de confiança de 95%

Tabela 1: Resultados da análise química por espectrofotometria UV-VIS e pureza do sólido.

% m/m Ti (n=3)	%m/m P (n=3)	Razão molar P/Ti	%m/m Ti(HPO ₄) ₂ .H ₂ O
$19,0 \pm 0,5$	$24,0 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,1$	99 ± 3

Tabela 2: Resultados da análise gravimétrica de água de cristalização.

% m/m H ₂ O (n=2)	Razão molar H ₂ O/ Ti(HPO ₄) ₂ .H ₂ O
$13,70 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,02$

5. CONCLUSÕES

O método de síntese adotado gerou um produto cristalino, correspondendo ao produto de interesse em sua forma alfa, α -Ti(HPO₄)₂.H₂O. As análises químicas sugeriram que o sólido sintetizado apresenta um alto grau de pureza. Em posse do sólido, as próximas etapas são referentes aos experimentos para determinação do Kps.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ao Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e ao Manuel Castro Carneiro pela orientação, compreensão e conhecimento compartilhado, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, a toda equipe da COAMI e ao CNPq pelo auxílio financeiro

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Burnell, V. The Synthesis, Characterization and Ion Exchange of Mixed Metal Phosphates. University of Birmingham, p. 7 11, 2011.
- Butler, J. N., **Ionic Equilibrium A Mathematical Approach**, Addison-Wesley publishing company, 1^a Ed, p 34-37, London, 1964..
- Klaus, G., Klaus, K., Ehrhardt, M. **Methods of seawater analysis**, Wiley-VHC, p.170-174, Germany, 1999.
- Ohlweiler, O. **Química Analítica Quantitativa**. Vol 1. 3^a Ed. Livros Técnicos e científicos editora, Porto Alegre, 1981.
- Ortíz-Oliveros, H. B.; Flores-Espinosa, R. M.; Ordoñez-Regil, E.; Fernández-Valverde, S. M. Synthesis of α -Ti(HPO₄)₂ . H₂O and Sorption of Eu(III). **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 398 – 405, 2014.
- Marczenko, Z., Balcerzak, M. **Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis**, Elsevier Science, p.439-440, 2000.