

ESTUDO DE ALGUMAS REAÇÕES OXOACIDOBÁSICAS NO SOLVENTE NaCl FUNDIDO ENTRE 1100K E 1200K

Sérgio Luiz Koeller*

Departamento de Química, ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ

Richard Louis Combes

Institut Galilée, Université de Paris-Nord, Avenue J. B. Clément, F-93430, Villetaneuse - France

Recebido em 23/11/00; aceito em 28/8/01

STUDY OF SOME OXOACIDBASIC REACTIONS IN MOLTEN NaCl IN THE TEMPERATURE RANGE OF 1100K TO 1200 K. Equilibrium constants (K) of some oxoacidbasic reactions in molten NaCl in the temperature range of 1100K to 1200K, have been measured potentiometrically with a calcia stabilized zirconia oxide ion (O^{2-}) indicator electrode. In molten NaCl at 1100K the pKs values (in molality scale) for HCl/H₂O and HO/H₂O are respectively 11.0 ± 0.3 ; 1.6 ± 0.3 and the pKs for CaO is 4.3 ± 0.3 . The results have been compared with those determined previously by Combes for the molten equimolar NaCl-KCl mixture and are in good agreement with literature data and gives some qualitative explanation of the comparison of oxoacidbasic properties between molten NaCl and NaCl-KCl.

Keywords: oxoacidic; molten salts; solubility.

INTRODUÇÃO

Hoje em dia, pode-se verificar o emprego de cloretos fundidos em numerosas aplicações industriais, tais como: na eletrometalurgia (obtenção de alcalinos e alcalinos-terrosos, lantanídeos, titânio, zircônio, nióbio, etc.); na metalurgia clássica, no caso dos tratamentos térmicos e no domínio de energia, por exemplo, desenvolvimento de baterias eletroquímicas de alta potência, armazenamento e/ou transporte de energia de origem solar ou de alguns tipos de reatores nucleares.

Paralelamente a essas numerosas aplicações, despertou-se, na comunidade científica, o interesse cada vez maior para as características particulares desses meios fundidos, traduzido por um grande número de artigos e livros publicados¹⁻¹¹, mostrando que, apesar das temperaturas elevadas, os cloretos fundidos são, como nos outros solventes, meios reacionais nos quais numerosas substâncias são solúveis (outros cloretos, vários óxidos, compostos gasosos e as vezes alguns metais) e podem reagir entre si, segundo reações em solução, previsíveis através de conceitos simples, tais como acidez, oxidação, precipitação e etc.

Um exemplo deste raciocínio é dado pela teoria de oxoacidez, definida por Lux¹², Flood e Førlund¹³ e, desenvolvida por Tremillon¹⁴ e seus colaboradores. Nesta teoria, uma oxobase é um doador do íon O^{2-} e um oxoácido é um receptor deste íon. Um avanço decisivo foi obtido quando um meio prático de medição de pO^{2-} foi desenvolvido por Combes^{15,16} em 1970, usando um eletrodo de zircônia estabilizada como indicador analítico da concentração dos íons O^{2-} .

Numerosas reações de oxoacidez foram estudadas por este método no NaCl-KCl¹⁷⁻²² e, em seguida, no LiCl-KCl por Picard²³⁻²⁵ e mais recentemente, por Cherginets^{26,27}, em misturas binárias e ternárias de cloretos alcalinos fundidos.

Apesar disso, existe uma relativa escassez de dados do NaCl fundido utilizado como solvente. Um possível motivo é a sua relativa volatilidade e a temperatura de fusão elevada, aproximadamente

150 °C maior que as misturas eutéicas normalmente utilizadas. A seguir estão descritos os trabalhos realizados no NaCl fundido aplicado como solvente.

Em 1954, Voskresenskaya e Kashcheev²⁸ fizeram a determinação da solubilidade de alguns óxidos de alcalinos-terrosos. Na década de 60 Stern^{29,30} e colaboradores estudaram o sistema Ag/AgCl, utilizado como eletrodo de referência; Devyatkin e Ukshe³¹ estudaram a solubilidade do HCl e mostraram que a solubilidade do HCl é maior no KCl fundido; Maksimov e Smirnov³², em 1966, determinaram a solubilidade do TiCl₄ em função da temperatura. No final dos anos 70 e início dos anos 80, Stern^{33,34} e colaboradores determinaram os produtos de solubilidade de alguns óxidos a 1100K. Os resultados obtidos por estes autores estão descritos na Tabela 1.

O fato de se conhecer pouco o NaCl fundido, empregado como solvente, é lamentável para o Brasil, pois existem importantes depósitos na região nordeste^{35,38}, onde este sal se encontra puro (halita), ou misturado a outros como silvinita e carnalita. No processo de beneficiamento da silvinita para produção de KCl, com reserva estimada de $13,5 \times 10^9$ toneladas e produção anual de 550 000 toneladas ao custo de US\$ 80 por tonelada, grandes quantidades de NaCl são rejeitadas. Neste caso, justificar-se-ia o aproveitamento deste sal, que uma vez seco e fundido, poderia ser empregado como solvente em processos seletivos de separação. Frente a essa situação, resolveu-se estudar algumas reações oxoacidobásicas no NaCl fundido na faixa

Tabela 1. Resultados experimentais de alguns compostos no NaCl fundido

Compostos	Propriedades	T/K	Valores
BaO ²⁸	[MO] _{sat} (mol/kg)	1173	0,23
CaO ²⁸	[MO] _{sat} (mol/kg)	1173	0,017
MgO ²⁸	[MO] _{sat} (mol/kg)	1173	0,00038
HCl ³¹	k (mol/kg. atm)	1203	$6,7 \times 10^{-4}$
CoO ³³	Ks (mol/kg)	1100	$2,6 \times 10^{-9}$
NiO ³³	Ks (mol/kg)	1100	$8,2 \times 10^{-10}$
Y ₂ O ₃ ³⁴	Ks (mol/kg)	1100	$2,6 \times 10^{-30}$

*e-mail: koeller@ufrj.br

de temperatura de 1100K a 1200K. Os resultados poderão ser utilizados para propor processo de lixiviação de minério brasileiro.

PARTE EXPERIMENTAL

Baseado em estudos similares realizados em NaCl-KCl fundido, empregou-se o eletrodo indicador de zircônia estabilizado para medidas de concentração do íon O^{2-} . A descrição do equipamento experimental utilizado já foi feita em trabalho anterior²².

Determinação do pKs do CaO

Princípio

Para promover a a calibração do eletrodo indicador utiliza-se uma oxobase forte e pouco solúvel. Observando-se os trabalhos de Combes e Andrade²¹ e Combes e Koeller²², onde foi utilizado o BaO em NaCl-KCl a 1000K, e partindo-se do conhecimento do pKs do CaO (5,0 na escala molal) neste meio fundido¹⁸ pode-se esperar o mesmo comportamento para o CaO no NaCl fundido a 1100K, pois sabe-se que com o aumento da temperatura, o valor do pKs diminui e, neste caso, pode-se usar o CaO para realizar a padronização do eletrodo indicador.

No ponto de saturação, determinou-se o Ks, de acordo com a relação $K_s = [Ca^{2+}][O^{2-}]$ e, na condição de saturação, a estequiometria da reação permitiu escrever $K_s = [CaO]_{sat}^2$.

A variação do pO^{2-} para calibrar o eletrodo, foi feita através da adição de quantidades conhecidas de CaO (mol/kg) e foram observados os valores do potencial gerado no eletrodo indicador, conforme a expressão: $E = E^0 - k \cdot \log [O^{2-}]$. A constante k é igual a $2,303RT/2F$, portanto k é igual a 109 mV a 1100 K. Como o CaO é pouco solúvel, para baixas concentrações, foi possível fazer a aproximação $[O^{2-}] \cong [CaO]$, portanto $E = E^0 - k \cdot \log [CaO]$, com a concentração expressa em mol/kg. O diagrama de calibração de potencial versus pO^{2-} permitiu a determinação do Ks.

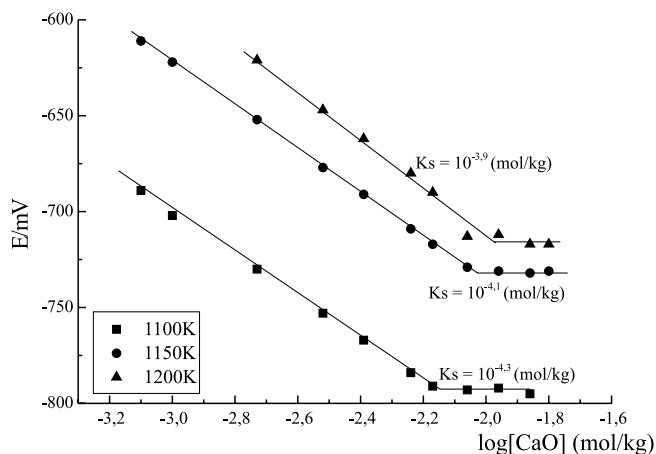


Figura 1. Determinação do Ks do CaO e padronização do eletrodo

RESULTADOS

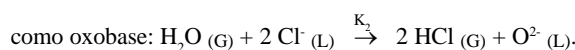
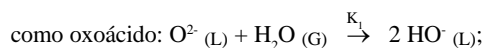
Os dados obtidos na calibração do eletrodo indicador permitiram construir um diagrama com os valores de potencial (E) versus $-\log[CaO]$, representados na Figura 1, possibilitando a determinação do pKs do CaO em três temperaturas diferentes. A Tabela 2 resume os valores experimentais.

Os resultados experimentais da padronização do eletrodo e o pKs do CaO, obtidos na Figura 1, estão descritos na Tabela 3.

Titulação potenciométrica do sistema HCl/H₂O e HO/H₂O.

Princípio

A água possui propriedades oxobásicas e oxoácidas de acordo com as reações de dissociação apresentadas a seguir:



Estas duas reações permitiram escrever a constante de equilíbrio¹⁷ K_e e K_2 , respectivamente:

$$K_1 = \frac{[O^{2-}] p_{H_2O}}{[HO^-]^2}; \quad K_2 = \frac{[O^{2-}] \cdot p_{HCl}^2}{p_{H_2O}}. \quad (1)$$

O conhecimento do produto de solubilidade (pKs) do CaO (oxobase forte) a 1100 K, 1150 K e 1200 K, obtido após calibração do eletrodo indicador, permitiu a determinação da constante de equilíbrio K_2 do sistema HCl/H₂O (oxoácido), através de uma titulação potenciométrica. Com o valor de K_2 determinado, foi possível conhecer K_1 do sistema HO/H₂O de maneira análoga.

Titulação do CaO pelo sistema HCl/H₂O

A partir do conhecimento do pKs do CaO nas temperaturas de 1100K, 1150K e 1200K, foi feita a titulação do sistema tampão HCl/

Tabela 2. Potenciais em função do pO^{2-} da calibração do eletrodo indicador

$-\log [CaO]$	-E/mV (1100K)	-E/mV (1150K)	- E/mV (1200K)
3,10	689 ± 8	611 ± 9	-
3,00	702 ± 8	622 ± 9	-
2,73	730 ± 8	652 ± 9	621 ± 9
2,52	753 ± 8	677 ± 9	647 ± 9
2,39	767 ± 8	691 ± 9	662 ± 9
2,24	784 ± 8	709 ± 9	680 ± 9
2,17	791 ± 8	717 ± 9	690 ± 9
2,06	793 ± 8	729 ± 9	713 ± 9
1,96	792 ± 8	731 ± 9	712 ± 9
1,86	795 ± 8	732 ± 9	717 ± 9
1,80	-	731 ± 9	717 ± 9

Tabela 3. Valores experimentais da calibração e do pKs do CaO no NaCl fundido

T/K	[CaO]/10 ⁻³ (mol/kg)	E/mV	E ⁰ /mV	k (teórico)	k (exp.)	pKs
1100	7,4±0,4	-793±5	-1028±9	109	109±7	4,3± 0,3
1150	8,7±0,4	-732±5	-964±9	114	113±8	4,1± 0,3
1200	11,0±0,5	-716±5	-949±9	119	120±9	3,9± 0,3

H₂O e foram obtidos os resultados representados na Figura 2 e expressos na Tabela 4.

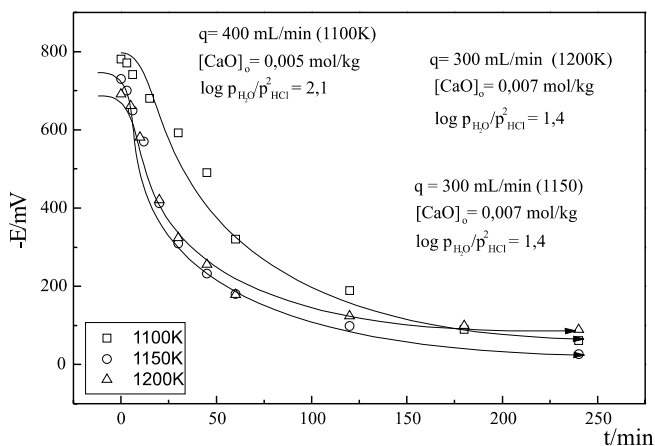


Figura 2. Titulação do CaO pelo sistema tampão HCl/H₂O

Tabela 4. Valores de pK para o sistema HCl/H₂O no NaCl fundido

T/K	$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2}$ (atm)	$\Delta E/mV$	$[CaO]_0/mol.kg^{-1}$	pK
1100	2,1	720±9	0,005	11,0±0,3
1150	1,4	707±9	0,007	9,7±0,3
1200	1,4	601±9	0,007	8,6±0,3

Os cálculos foram feitos de acordo com as equações desenvolvidas a partir de $\Delta E = E_{HCl/H_2O} - E_{CaO}$, onde os potenciais estão assim definidos:

$$E_{HCl/H_2O} = E^0 - \frac{2,3 RT}{2F} \log K_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2}; \quad (2)$$

$$E_{CaO} = E^0 - \frac{2,3 RT}{2F} \log [CaO]_0,$$

fazendo as substituições e expressando ΔE em mV, $[CaO]_0$ em mol/kg e pressões parciais em atm³⁶, resulta:

$$pK_2 = \Delta E \frac{2F}{2,3 RT} 10^{-3} + \log \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2} - \log [CaO]_0. \quad (3)$$

Titulação do sistema HO/H₂O pelo sistema HCl/H₂O

A partir do conhecimento do pK₂ do sistema HCl/H₂O nas temperaturas de 1100K, 1150K e 1200K, foi feita a titulação do sistema tampão HO/H₂O e foram obtidos os resultados expressos na Tabela 5 e representados na Figura 3.

Tabela 5. Valores de pK do sistema HO/H₂O no NaCl fundido

T/K	pK	$\Delta E/mV$	$[HO]_0/mol.kg^{-1}$	p_{H_2O}/atm	$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2}/atm$
1100	1,6±0,3	486	0,001	0,015	0,7
1150	1,3±0,3	388	0,009	0,015	2,7
1200	1,0±0,3	476	0,008	0,015	1,2

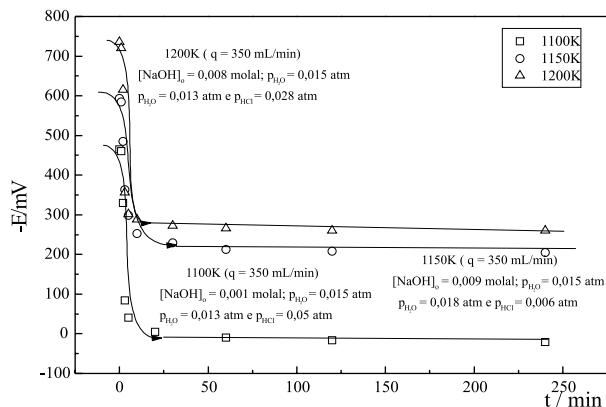


Figura 3. Titulação do sistema tampão HO/H₂O pelo sistema tampão HCl/H₂O

Os valores de pK₁ foram calculados através da expressão descrita a seguir com os valores de potenciais expressos em mV e p_{H₂O} em atm; $\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$, onde:

$$E_{final} = E^0 - \frac{2,3 RT}{2F} \log K_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2}; \quad (4)$$

$$E_{inicial} = E^0 - \frac{2,3 RT}{2F} \log K_1 \frac{[HO]_0^2}{p_{H_2O}},$$

relacionando as duas equações e explicitando pK₁, resulta:

$$pK_1 = pK_2 - \frac{\Delta E \cdot 2F}{2,3 RT} \cdot 10^{-3} - \log \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}^2} + \log \frac{[HO]_0^2}{p_{H_2O}}. \quad (5)$$

Os resultados experimentais para o CaO e os sistemas HCl/H₂O e HO/H₂O permitiram representar, na Figura 4, as equações do pK em função da temperatura, obtidos através da técnica de regressão linear.

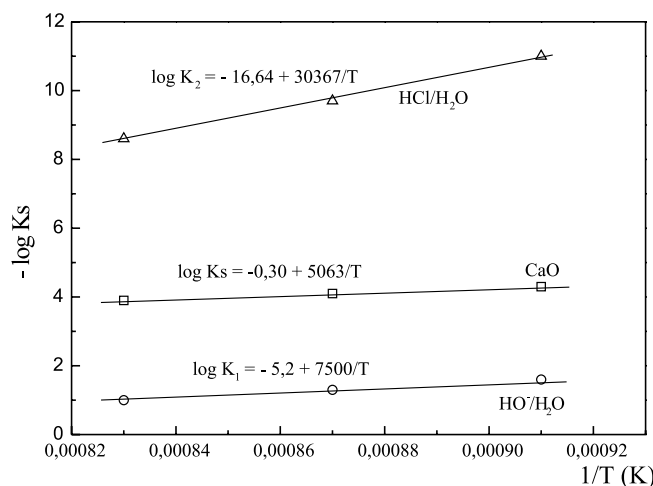


Figura 4. Expressões do pK em função da temperatura

DISCUSSÃO

Padronização do eletrodo indicador e determinação do pKs do CaO

A calibração do eletrodo permitiu a verificação da expressão teórica do potencial do eletrodo indicador de pO^{2-} contra a variação da atividade dos íons O^{2-} . Observou-se que as medidas potenciométricas seguiram a lei de Nernst.

Fez-se também a comparação com o resultado obtido por Voskresenskaya²⁸ a 1173 K, descrito na Tabela 6, mostrando valores bem próximos, apesar das técnicas experimentais utilizadas serem diferentes. O valor da concentração de saturação foi interpolado para esta temperatura, usando a expressão 6:

$$\text{pKs} = -0,30 + 5063/T. \quad (6)$$

Tabela 6. Comparação da $[\text{CaO}]_{\text{sat}}$ no NaCl fundido

$[\text{CaO}]_{\text{sat}}$ (mol/kg) a 1173 K	$[\text{CaO}]_{\text{sat}}$ (mol/kg) a 1173 K ²⁸
0,010	0,017

Determinação do coeficiente de atividade do íon O^{2-} (γO^{2-})

O conhecimento da constante de equilíbrio (K_2) para o sistema $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, permitiu determinar o valor de γO^{2-} , através da relação com a constante de equilíbrio termodinâmica (K_2^*), conforme desenvolvimento a seguir:

$$K_2^* = \frac{f_{\text{HCl}}^2 \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (7)$$

onde as fugacidades do HCl e da H_2O podem ser substituídas pelas pressões parciais, devido aos baixos valores, resultando:

$$K_2^* = \frac{p_{\text{HCl}}^2 \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ onde } a_{\text{O}^{2-}} = [\text{O}^{2-}]\gamma\text{O}^{2-}. \quad (8)$$

A constante K_2 é definida pela lei da ação das massas:

$$K_2 = \frac{p_{\text{HCl}}^2 \cdot [\text{O}^{2-}]}{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (9)$$

Relacionando-se as equações 8 e 9 e aplicando log, resulta:

$$\text{pK}_2^* = \text{pK}_2 + \log \gamma\text{O}^{2-}. \quad (10)$$

O resultado obtido neste trabalho concordou com o valor de γO^{2-} obtido por Stern³⁷, que usou o Na_2O como oxobase completamente solúvel. A Tabela 7 resume estes valores.

Tabela 7. Valores do coeficiente de atividade para o íon O^{2-} no NaCl fundido a 1100K

pK_2^*	pK_2	γO^{2-}	γO^{2-} ³⁷
16,1	11,0	$10^{-5,1}$	$10^{-5,2}$

Propriedades oxoacidobásicas do CaO e NaOH

Os valores do pKs do CaO e pK_1 para o NaOH demonstram que estes são oxobases relativamente fortes, na faixa de temperatura estudada.

Propriedades oxoacidobásicas do sistema $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$

O valor do pK_2 demonstra que este sistema é fortemente oxoácido, na faixa de temperatura aplicada.

Comparação entre os valores obtidos neste trabalho com os obtidos no NaCl-KCl

A Tabela 8 resume alguns resultados obtidos no NaCl-KCl a 1000K, usando a mesma técnica experimental, cujos resultados foram extrapolados^{17,18} para a temperatura de 1100K, a fim de compará-los com os valores obtidos neste trabalho.

Tabela 8. Resultados obtidos neste trabalho comparados aos obtidos no NaCl-KCl

Solvente	pKs (CaO)	pK_1 ($\text{HO}^-/\text{H}_2\text{O}$)	pK_2 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$)	γO^{2-}
NaCl-KCl*	4,0	1,9	8,2	$10^{-8,0}$
NaCl	4,3	1,6	11,0	$10^{-5,1}$

*valores extrapolados de acordo com equações descritas nos trabalhos realizados por Combes e colaboradores^{17,18}.

Os resultados descritos na Tabela 8 confirmam a observação feita por Devyatkin³¹, que a solubilidade do HCl é maior no KCl do que no NaCl, e também mostram que a solubilidade do CaO cresce com o aumento da temperatura, e que este é um pouco mais solúvel no NaCl-KCl.

CONCLUSÃO

A constante de equilíbrio (K_2) do sistema $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, determinada no NaCl fundido, demonstra que este pode ser utilizado como agente tampão em processos de lixiviação, tendo como base o conceito de solubilidade condicional, desenvolvida por Tremillon⁷, uma vez que este sistema impõe ao solvente propriedade oxoácida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Vale do Rio Doce pelo financiamento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Delimarsky, Y.; Markov, B. F. Em *Electrochemistry of Fused Salts*; Sigma Press Ed.: Washington, DC, 1961.
- Charlot, G.; Tremillon, B. Em *Les Reactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus*; Gauthier-Villars, ed.; Paris, 1963.
- Blander, M. Em *Thermodynamic Properties of Molten Salts Solutions, Molten Salts Chemistry*; Interscience Publishers: NY, 1964.
- Guggenheim, E. A. Em *Thermodynamique*; Dunod, ed.; Paris, 1965.
- Janz, G. Em *Molten Salts Handbook*; Academic Press: NY, 1967.
- Mamantov, G. Em *Molten Salts*; Marcel Dekker: NY, 1969.
- Tremillon, B.; *Pure Appl. Chem.* **1971**, 25.
- Plambeck, J.; *Fused Salts Systems*, Em *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*; vol. X, Bard, A., ed.; Marcel Dekker: NY, 1976.
- Combes, R. Em *Ionic Liquids*; Inman, D.; Lovering, D.; Plenum Press: NY, 1981.
- Enderby, J.; Biggin S. Em *Structural Investigations of Molten Salts by Diffraction Methods and Advances in Molten Salts Chemistry*; Mamantov, G., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1983.
- Proceedings of EWETMS'93, Molten Salts Forum*; Trans Tech Publications; Switzerland, 1993/1994, V1-2, p 41.
- Lux, H.; *Z. Elektrochem.* **1939**, 45, 303; Lux, H.; *Naturwiss* **1940**, 29, 92.
- Flood, H.; F.Erland, T.; *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 592.
- Tremillon, B.; *Rev. Chim. Min.* **1966**, 3, 767.

15. Combes, R.; Vedel, J.; Tremillon, B.; *Anal. Lett.* **1970**, *3*, 523.
16. Combes, R.; *Tese de Doutorado*, Université de Paris IV, Paris, 1973.
17. Combes, R.; Vedel, J.; Tremillon, B.; *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 191.
18. Andrade, F.; Combes, R.; Tremillon, B.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *83*, 297.
19. Combes, R.; Feys, R.; Tremillon, B.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *83*, 383.
20. Combes, R.; Levelut, M. N.; Tremillon, B.; *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *91*, 125.
21. Andrade, F.; Combes, R.; Barros, A.; Ferreira, H.; *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 371.
22. Koeller, S.; Combes, R.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 1, p 34.
23. Picard, G.; Seon, F.; Tremillon, B.; *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *102*, 65.
24. Picard, G.; Seon, F.; Tremillon, B.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1450.
25. Picard, G.; Tremillon, B.; *Proc. 1st Intern. Symp. Molten Salts Chem. and Techn.*, Molten Salt Comm. Electrochem. Soc. Jpn. Ed.: Kyoto, 1983, p 93.
26. Boyarchuk, T. P.; Khailova, E. G.; Cherginets, V. L.; *Electrochim. Acta* **1993**, *10*, 1481.
27. Khailova, E. G.; Cherginets, V. L.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 823.
28. Voskresenskaya, N. V.; Kashcheev, G. N.; *Izv. Sektora Fiz. Khim. Analiza. Inst. Obshch. Neorgan. Khim. Akad. Nauk. SSSR.* **1954**, *25*, 168.
29. Stern, K. H.; *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1311.
30. Stern, K. H.; Stiff, J. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 893.
31. Devyatkin, V. N.; Ukshe, E. A.; *J. Appl. Chem. URSS.* **1965**, *38*, 1612.
32. Maksimov, V. S.; Smimov, M. V.; *Tr. Inst. Elektrokhn. Akad. Nauk. SSSR.* **1966**, *9*, 41.
33. Deanhardt, M. L.; Stern, K. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2577.
34. Deanhardt, M. L.; Stern, K. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2228.
35. *Revista Brasil Mineral* **1989**, *70*, 27.
36. *International Critical Tables, Vapor Pressure Lawering.*
37. Stern, K. H.; *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 509.
38. *Revista Brasil Mineral* **1995**, *129*, 22.