

## TERMOCOMPOSIÇÃO DOS SULFATOS DE METAIS ALCALINOS

Miriam Hisami MIYANO\*  
Massao IONASHIRO\*

**RESUMO:** *Foram preparados sulfatos de metais alcalinos e sua termodecomposição foi estudada através das técnicas DTA e gravimetria. Os resultados obtidos permitiram verificar a desidratação, transição e termodecomposição desses compostos.*

**UNITERMOS:** *Sulfatos de metais alcalinos; termodecomposição.*

### INTRODUÇÃO

O primeiro estudo sobre o comportamento térmico dos sulfatos de metais alcalinos na presença de sílica foi realizado em 1940, por FIALKOV & SHARGORODS'KII<sup>1</sup>. Neste estudo, verificou-se que a estabilidade térmica destes compostos na presença de sílica varia seguindo a ordem crescente:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Em 1947, DUVAL<sup>2</sup> estudou a termocomposição desses compostos, até a temperatura de 880°C na termobalança Chevenard, e verificou que os mesmos são estáveis até esta temperatura. Em 1951, GRUVER<sup>3</sup> estudou os sulfatos cerâmicos e o efeito do calor sobre os sulfatos de lítio, de sódio e de potássio através da análise térmica diferencial (DTA). Estudo sobre condições adequadas para a termogravimetria (TG) e DTA foi realizado em 1960, por MARKOWITZ & BORYTA<sup>4</sup>, que estudaram o sulfato de potássio, onde observaram a transição cristalina do  $\alpha\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \beta\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Neste trabalho o objetivo é preparar e estudar de maneira sistemática, o comportamento térmico dos sulfatos de metais alcalinos, através da técnica DTA e gravimetria, até a temperatura de 1 150°C.

\* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação dos sulfatos de metais alcalinos

Os sulfatos de metais alcalinos foram preparados neutralizando-se soluções dos respectivos carbonatos de metais alcalinos (suspensão de carbonato de lítio), com solução diluída de ácido sulfúrico<sup>5</sup> até pH = 3,7, controlado através do pHmetro digital, Micronal B222, acoplado a um eletrodo de vidro combinado.

As soluções assim obtidas foram evaporadas em banho-maria até a secura, isoladas e guardadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

### Determinação da água de cristalização

A água de cristalização dos compostos preparados foi determinada por gravimetria, aquecendo-se os mesmos até a temperatura de 400°C.

### Determinação do íon sulfato

O íon sulfato foi determinado pelo método clássico, precipitando-o como sulfato de bário.

### Determinação dos íons de metais alcalinos

Os íons de metais alcalinos foram determinados por espectroscopia de emissão, no espectrofotômetro de absorção atômica da Intralab, modelo AA-1475. A chama utilizada foi ar-acetileno, e os demais parâmetros experimentais foram seguidos conforme recomendações fornecidas no Manual de Instruções.

### Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas DTA foram obtidas no equipamento DTA, modelo RB-12, construído pela BP-Engenharia, Indústria e Comércio Ltda. (Campinas), capaz de operar até a temperatura de 1.150°C.

O suporte de amostra utilizado foi um bloco de níquel dotado de três cavidades, uma destinada ao termopar de medição de temperatura do bloco e as outras duas aos termopares de referência e da amostra. Os termopares utilizados foram de cromel-alumel, recobertos com níquel. O material de referência utilizado foi o  $\alpha$ -alumina previamente calcinada a 1.150°C. As amostras foram diluídas no mesmo material de referência a 30% (m/m).

Durante o enchimento do suporte de amostras, procurou-se compactá-las utilizando-se sempre a mesma técnica, a fim de melhorar a reprodutibilidade dos resultados. A razão de aquecimento foi de 10°C min<sup>-1</sup> e a velocidade de registro de 15 cm h<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados analíticos dos compostos preparados. Através destes resultados, associados às informações obtidas das curvas DTA, Figura 1, foi possível verificar que os compostos preparados apresentaram as seguintes estequiometrias:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Apesar dos resultados obtidos na determinação dos íons de metais alcalinos apresentarem algumas discrepâncias, quando comparados aos resultados teóricos, os mesmos não prejudicaram o estabelecimento da fórmula mínima desses compostos.

TABELA 1 - Resultados analíticos das determinações dos sulfatos de metais alcalinos

COMPOSTOS	% de metal		% de sulfato		% de água	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,8	11,1	75,1	75,2	14,1	14,1
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	32,4	31,8	67,6	67,2	-	-
$\text{K}_2\text{SO}_4$	44,9	46,2	55,1	55,2	-	-
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	64,0	62,1	36,0	35,7	-	-
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	73,4	74,6	26,5	26,6	-	-

Esses resultados também permitiram verificar que, através do método de preparação utilizado, apenas o sulfato de lítio apresentou-se como monohidrato, enquanto os demais compostos foram obtidos na forma anidra.

Com respeito às curvas DTA da Figura 1, verifica-se que todos os compostos apresentam picos endotérmicos. No sulfato de lítio são observados três picos nas temperaturas de 174, 584 e 854°C. O primeiro pico atribui-se à desidratação, o segundo, à transição cristalina e o terceiro, à fusão do composto.

No sulfato de sódio são observados dois picos, o primeiro a 250°C atribuído à transição cristalina e o segundo a 892°C devido à fusão do composto. No sulfato de potássio também são observados dois picos, o primeiro a 591°C, atribuído à transição cristalina, e o segundo a 1.056°C, devido à fusão do composto. Todos os resultados obtidos no caso dos sulfatos de lítio, de sódio e de potássio concordam com os dados descritos na literatura<sup>3</sup>.

Nos sulfatos de rubídio e de cério, as curvas DTA, ainda não descritas na literatura, mostram apenas um pico endotérmico a 1.068 e 1.011°C, respectivamente, atribuído à fusão desses compostos. Não foram observados, nesses casos, picos devido à transição cristalina, observados nos demais sulfatos alcalinos. Nessas curvas DTA dos sulfatos de metais alcalinos, não foram observados picos endotérmicos correspondentes às termodecomposições desses compostos até a temperatura de 1.150°C.

O resultado desse estudo permitiu verificar que, após a fusão desses compostos, nenhum resíduo foi observado, nem o desprendimento de dióxido de enxofre que deveria acompanhar o processo de perda de massa, sugerindo que os mesmos devem evaporar-se sem sofrer termodecomposição.

Através das curvas DTA, verificou-se que a temperatura em que ocorreu a transição cristalina aumentou na seguinte ordem:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , enquanto a temperatura de fusão observada aumentou na seguinte ordem:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , e  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . Essas curvas também permitiram verificar que esses compostos não são higroscópicos e são estáveis mesmo em condições ambiente, isto é, fora do dessecador.

**CONCLUSÃO**

No método de preparação utilizado, apenas o sulfato de lítio apresentou-se hidratado. Todos os demais compostos preparados apresentaram-se anidros, não higroscópicos e estáveis ao ar.

Com respeito à temperatura de fusão, verificou-se um aumento, com o aumento do número atômico dos metais alcalinos, exceção feita ao sulfato de cézio.

Transições cristalinas foram observadas nos sulfatos de lítio, de sódio e de potássio, o mesmo não ocorrendo nos sulfatos de rubídio e de cézio.

**AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a FAPESP, Proc. 87/0546-7, e FIPEC pelos auxílios recebidos.

MIYANO, M.H. & IONASHIRO, M. - Thermal decomposition of alkali metal sulphates. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **14**: 15-20, 1989.

*ABSTRACT: Preparation and thermal decomposition by DTA and gravimetry of alkali metal sulphates were studied. The results permitted to examine the dehydration, transition and thermal decomposition of the compounds.*

*KEY-WORDS: Alkali metal sulphates; thermal decomposition.*

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. FIALKOV, Ya. A. & SHARGORODS'KII, S.D. - *Akad. Nauk URSR*, **7**, 415 (1940). *Apud Chem. Abst.*, **35**, 5775 (1941).

*Ecl. Quím.*, São Paulo, **14**: 15-20, 1989.

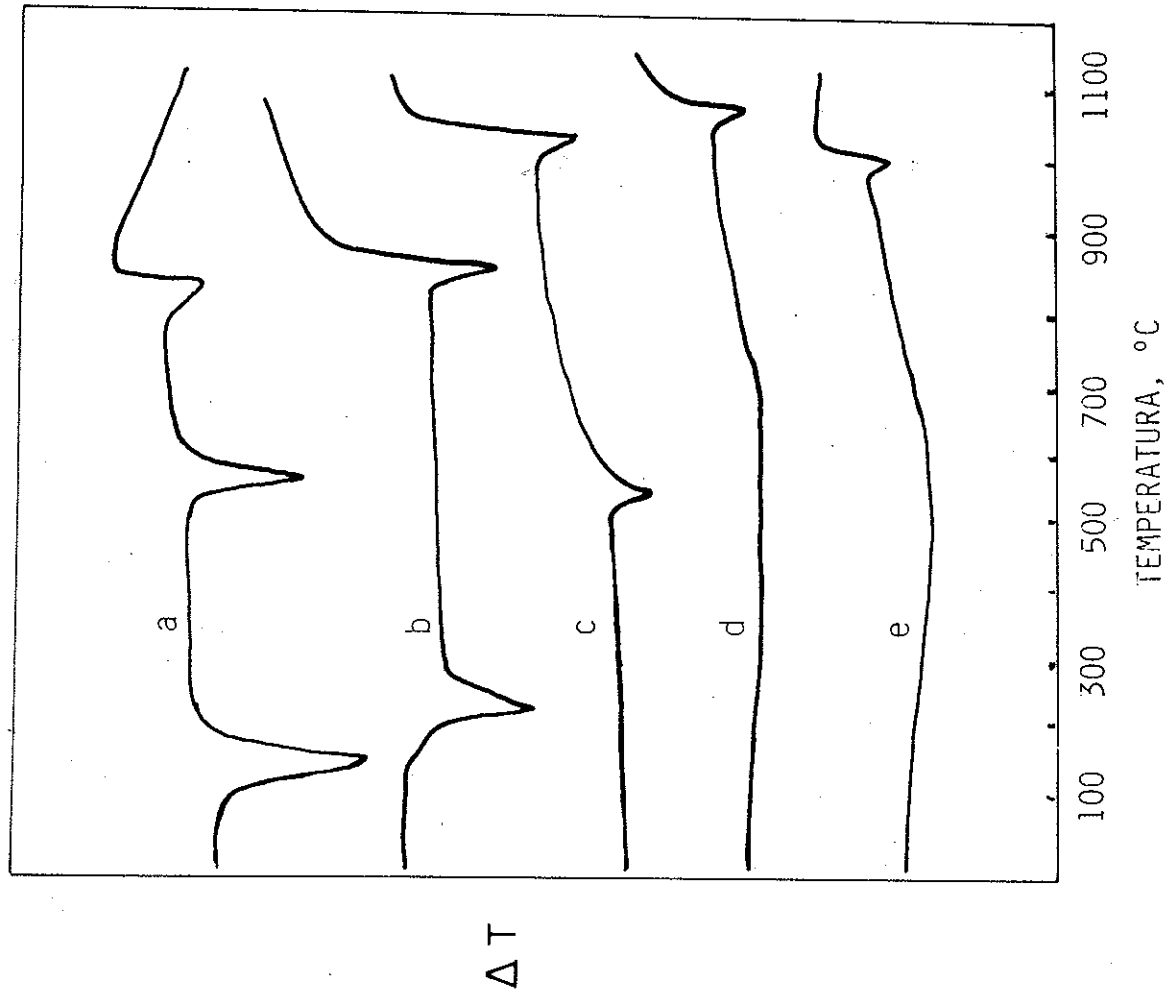


FIG. 1 - Curvas DTA dos sulfatos de metais alcalinos, diluídos a 30% (m/m) em  $\alpha$ -alumina. Razão de aquecimento  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . a)  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; c)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; d)  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ; e)  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Dessas informações, associadas aos dados da literatura, onde as curvas TG já demonstraram que esses compostos mantêm-se estáveis até a temperatura<sup>2</sup> de  $880^\circ\text{C}$ , os estudos foram realizados em forno elétrico até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  durante 60 min. em cadinho de platina.

*Ecl. Quím.*, São Paulo, **14**: 15-20, 1989.

2. DUVAL, C. - *Anal. Chim. Acta*, 1, 341 (1947).
3. GRUVER, R.M. - *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 353 (1951).
4. MARKOWITZ, M.M. & BORYTA, D.A. - *Anal. Chim. Acta*, 32, 1588 (1960).
5. BASSET, T.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. & MENDHAN, T. - *Análise Inorgânica Quantitativa*, "Vogel", 4ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981, p. 191.

Recebido em 21.03.89

Aceito em 22.05.89