

# INVESTIGAÇÕES ELETROMÉTRICAS SOBRE A FORMAÇÃO DE DIFERENTES TUNGSTATOS DE ALUMÍNIO EM FUNÇÃO DO PH

Ambrósio F. de Almeida Neto <sup>1</sup>, R. A. C. Santana <sup>2</sup>, Valderí D. Leite <sup>3</sup>, Shiva Prasad <sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bolsista CNPq/PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG/Depto. de Eng. Química-DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande-PB, e-mail: [ambrosio.neto@ig.com.br](mailto:ambrosio.neto@ig.com.br)

<sup>2</sup>Colaborador do projeto, UFCG/DEQ. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB

<sup>3</sup>Colaborador do projeto, UEPB/CCT/Depto. de Química. 58100-000, Campina Grande-PB

<sup>4</sup>Professor Orientador UFCG/DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.109-970 - Campina Grande-PB, e-mail: [prasad@deq.ufcg.edu.br](mailto:prasad@deq.ufcg.edu.br).

**Palavras-chave:** tungstatos, alumínio, eletrometria.

**Área do Conhecimento:** I – Ciências Exatas e da Terra

**Resumo-** Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre a formação dos ânions tungstatos, tratando o  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  com solução de ácido nítrico. A interação de ácido nítrico com  $\text{WO}_4^{2-}$  mostrou a formação do *para*- $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  e *meta*- $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$  em torno de pH 5,9 e 4,0 respectivamente. A partir dos tungstatos encontrados, foram feitos estudos da interação destes ânions com a solução de sulfato de alumínio, variando a concentração de etanol como solvente orgânico. Os resultados foram adquiridos por titulações potenciométricas e condutométricas, na ordem direta e inversa. Os resultados obtidos, a partir das titulações eletrométricas, mostram a formação dos seguintes tungstatos de alumínio: *normal*- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$  e *para*- $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{WO}_3$ , em torno de pH 6,6 e pH 5,0 respectivamente. As investigações analíticas dos precipitados formados confirmam os resultados dos estudos eletrométricos.

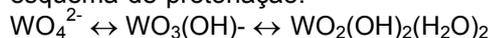
## Introdução

Os isopolitungstatos formados com acidificação de soluções de tungstato normal,  $\text{WO}_4^{2-}$ , foram mais estudados do que qualquer outro sistema isopolianiônico. Também não há dúvida que é o sistema menos conhecido[1], particularmente porque o estudo é dificultado pela não obtenção de derivados sólidos bem definidos e pela ocorrência de reações lentas na solução. Uma solução de tungstato alcalina contém  $\text{WO}_4^{2-}$  (aq) monomérica, mas com a acidificação ocorrem reações complicadas de polimerização. Estas reações ainda não foram bem compreendidas[1]. Kepert[2] publicou uma revisão bibliográfica da literatura até 1961 e propôs esquemas de reações bem simplificadas, mostrando que uma adição de 7 moles de ácido para cada 6 moles de tungstênio normal resulta na formação muito rápida do paratungstato A,  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , o qual com o tempo converte a paratungstato Z,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ . Existem numerosos relatos sobre produtos intermediários entre  $\text{WO}_4^{2-}$  e  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , e também entre  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  e  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ , mas ainda há a necessidade de comprovantes mais convincentes. Uma maior adição de ácidos nas soluções de paratungstato A resulta na formação do pseudo-metatungstato,  $(\text{HW}_6\text{O}_{20}^{3-})_n$ . O pseudo-metatungstato é lentamente transformado no metatungstato,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ . Em alta acidez, dependendo das condições, são obtidas espécies hidratadas de

$\text{WO}_3$  estruturalmente diferentes. Muitos politungstatos com o aumento da razão ( $\text{H}^+:\text{WO}_4^{2-}$ ) tais como (1:3)  $\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{20-}$ , (2:3)  $\text{W}_3\text{O}_{11}^{4-}$  e  $\text{H}_4\text{W}_3\text{O}_{13}^{4-}$ , (7:6)  $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}$  e  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , (4:3)  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ , (3:2)  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  e  $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ , e (2:1)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  têm sido também relatados[3]. As fórmulas de paratungstato A e pseudo-metatungstato acima citadas são representadas como íons sextuplamente condensados, porém, ainda existem dúvidas em relação a estas representações[4]. As mudanças bruscas nas propriedades físicas da solução após adição de 7 e 9 moles de ácido para 6 moles de tungstato normal têm sido observadas pelo estudo de condutividade elétrica, ponto de congelamento, evolução de calor, índice refrativo e turbidez. Mas, um dos problemas inerentes no uso destas propriedades físico-químicas como evidência é que nenhuma dessas técnicas é específica para um íon particular, criando assim uma certa incerteza na interpretação dos resultados experimentais. Existe ainda mais incerteza sobre as condições necessárias para a formação dos ânions pseudo-metatungstato e metatungstato do que para a formação do paratungstato. Os metatungstatos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras e metais de transição têm sido relatados[3]. Todavia, as sínteses clássicas raramente produzem compostos puros. Launay[5] descreveu a formação de derivados reduzidos de íon metatungstato  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  e a isolamento de

$\text{HW}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ . Os sais de ácido metatungstático, por exemplo,  $\text{Na}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ , indica que o ácido usualmente se comporta como um ácido hexabásico. Isto indica que dois prótons em  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  são fortemente ligados e são necessários para ter uma estrutura estável[6].

A protonação aparece como sendo um pré-requisito para a formação de politungstato, por razões puramente estruturais[7]. Todos os politungstatos, cuja estrutura é conhecida são compostos de octaedro  $\text{WO}_6$ , enquanto que a razão dos raios  $\text{W(VI)}/\text{O(II)}$  de 0,36 sugere uma estrutura tetraédrica. Com a adição de prótons é provável que a ligação tungstênio-oxigênio fique enfraquecida e longa, e desta forma aumenta a razão dos raios, permitindo a formação de uma estrutura octaédrica, pela coordenação de duas moléculas de água. Os monômeros coordenados octaédricamente têm sido discutidos na literatura para íons de tungstato mono- e diprotonado[8]. Os valores de pKa dos monômeros monoprotonados estão de acordo com a coordenação tetraédrica, enquanto que os de monômeros diprotonados não. O acréscimo na esfera de coordenação de átomos de tungstênio pode ocorrer pela coordenação de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , e neste caso abrindo a possibilidade do aumento da basicidade e a estabilidade pela ressonância. A estrutura  $\text{W(OH)}_6$  freqüentemente proposta na literatura não pode ser estabilizada pela ressonância e nem sua basicidade aumentada. Tytko[8] por esta razão propôs o seguinte esquema de protonação:



Embora haja um consenso geral de opinião que as espécies formadas por acidificação do tungstato normal são predominantemente para paratungstato e metatungstato, existe um grande número de relatos conflitantes sobre a existência de espécies intermediárias e de espécies menos importantes. Por exemplo, o estudo[9] do sistema ternário  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , para o qual, a razão molar do  $\text{WO}_3$  para  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  foi menor que 7:5, mostrou a existência de  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . O sistema binário  $\text{R}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  onde R é um metal alcalino mostrou[2] a existência de tetratungstatos  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  e  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  e o pentatungstato  $\text{Rb}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ .

Os fatos mencionados acima mostram claramente que os resultados dos trabalhos anteriores sobre a formação e estabilidade dos isopolitungstatos estão conflitantes e necessitam de investigações precisas sobre a formação e composição de ânions isopolitungstatos e precipitados de tungstatos de metais pesados em diferentes faixas de pH. Como já foram recentemente realizados em nosso laboratório pesquisas sobre a formação de ânions isopolitungstatos[10] pela interação com HCl e tungstatos de metais, como por exemplo,

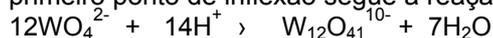
cromo(III)[11], praseodímio(III)[12], cério(III)[13] e cobre(II)[14] é interessante continuar pesquisas semelhante sobre a formação de isopolitungstatos pela interação com outros ácidos ( $\text{HNO}_3$ ) e as reações destes ânions com outros metais pesados.

## Materiais e Métodos

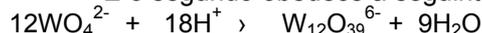
Foram utilizados reagentes extrapuros (Merck) e todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. A solução a ser titulada era sempre de 25mL. Os resultados foram adquiridos por titulações potenciométricas e condutométricas, na ordem direta ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$  ou o ácido é o titulante) e inversa (diferentes tungstatos como titulante), adotando a metodologia de publicações anteriores[10]. As soluções a serem tituladas foram preparadas variando a concentração de etanol como solvente orgânico. Assim, foram feitos estudos sobre a formação de diferentes ânions tungstatos de alumínio em diferentes concentrações de etanol. As variações de pH e condutância das soluções foram medidas com a progressiva adição de determinada quantidade de reagente titulante. Os resultados obtidos pelo estudo eletrométrico foram confirmados pela análise de precipitados. O alumínio[15a] e o tungstênio[15b] foram determinados por precipitação utilizando métodos clássicos.

## Resultados

O estudo sobre a formação de isopolitungstatos, tratando a solução de tungstato normal de sódio com ácido nítrico, foi necessário para os estudos da formação de tungstatos de alumínio. Observou-se que o ácido nítrico ao reagir com o  $\text{WO}_4^{2-}$  provoca o aparecimento de duas diferentes espécies, demonstradas pelas inflexões na curva de pH e de grau na curva de condutância versus o volume de ácido adicionado, nas proporções  $6\text{WO}_4^{2-}:7\text{H}^+$  e  $6\text{WO}_4^{2-}:9\text{H}^+$  respectivamente (Fig. 1). Foi feito um estudo da primeira derivada do pH para determinar os pontos estequiométricos. Esses resultados também são confirmados pela curva de condutância (Fig. 1). O primeiro ponto de inflexão segue a reação:



E o segundo obedece a seguinte reação:



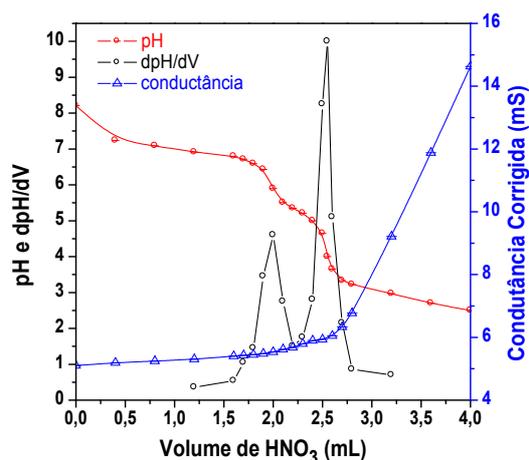


Figura 1: Titulação de 25mL  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $6,2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  com  $\text{HNO}_3$   $9,091 \cdot 10^{-1}\text{M}$ .

A solução de tungstato normal foi preparada a partir de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sólido. As titulações de pH na ordem direta (Fig. 2) do tungstato normal com o sulfato de alumínio mostram um ponto de inflexão na relação  $\text{Al}^{3+}:\text{WO}_4^{2-}$  (2:3) que corresponde com a estequiometria para a formação do *normal*- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ , em torno de pH 6,6. A formação do *normal*- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$  concordou com a equação:

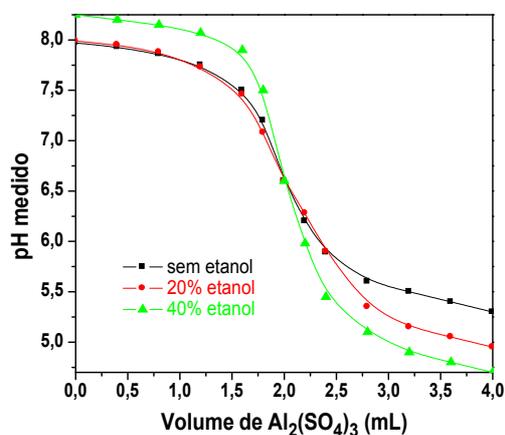
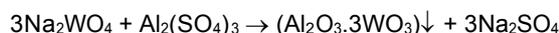


Figura 2: Titulações diretas de 25mL  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $2,4 \cdot 10^{-2}\text{M}$  com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ .

As titulações de condutância na ordem direta (Fig. 3), nas diversas concentrações de etanol, confirmam os resultados obtidos pelo estudo potenciométrico para a formação do *normal*- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ .

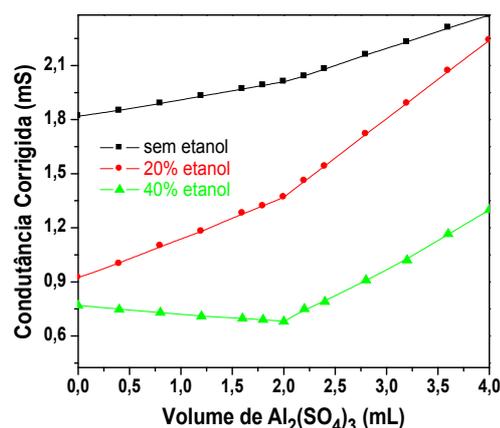


Figura 3: Titulações diretas de 25mL  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $2,4 \cdot 10^{-2}\text{M}$  com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ .

As titulações inversa (Fig. 4) de pH (curva 1) e condutância (curva 2) também indicam a formação do *normal*- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ , numa concentração 40% etanol, em torno de pH 6,6.

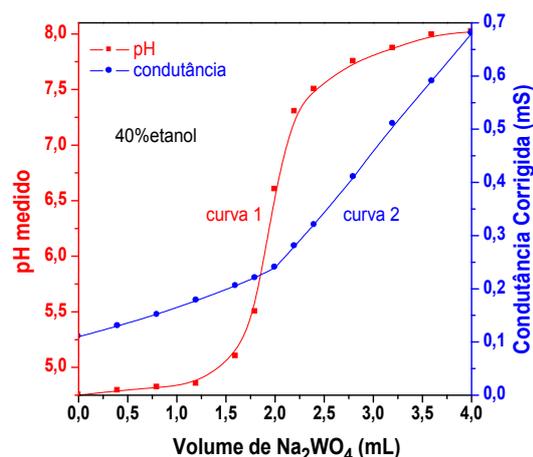
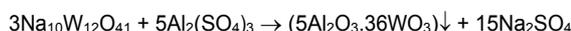


Figura 4: Titulação inversa de 25mL  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $2,67 \cdot 10^{-3}\text{M}$  com  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ .

Para preparar as soluções de *para*- $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ , foram usados 7 moles de  $\text{HNO}_3$  e 6 moles de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .



As titulações de pH na ordem direta mostram um ponto de inflexão nas relações  $10\text{Al}^{3+}:3\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  (10:3) que corresponde com a estequiometria para a formação do *para*- $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{WO}_3$ , em torno de pH 5,0, concordando com a reação:



As titulações de condutância na ordem direta e nas diversas concentrações de etanol, confirmam os resultados obtidos pelo estudo potenciométrico para a formação do *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub>. As figuras do sistema *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub>, não foram apresentadas por causa da limitação de espaço, porém a natureza das curvas desse estudo segue um comportamento semelhante ao do sistema *normal*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3WO<sub>3</sub>.

Para formação do *meta*-W<sub>12</sub>O<sub>39</sub><sup>6-</sup> foram utilizados 9 moles de HNO<sub>3</sub> e 6 moles de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.



Realizou-se titulações potenciométricas e condutométricas, nas ordem direta e inversa e em diversas concentrações de etanol como solvente orgânico, mas os resultados obtidos não foram confiáveis para afirmar que houve a formação do metatungstato de alumínio.

## Discussão

De acordo com os resultados da interação do HNO<sub>3</sub> com Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e com dados da literatura[3,10], observou-se que os íons formados nas proporções 7H<sup>+</sup>:6WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 9H<sup>+</sup>:6WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, em torno de pH 5,9 e 4,0 eram, *para*-W<sub>12</sub>O<sub>41</sub><sup>10-</sup> e *meta*-W<sub>12</sub>O<sub>39</sub><sup>6-</sup> respectivamente.

A partir dos tungstos encontrados, na interação com HNO<sub>3</sub>, foram feitos estudos da interação destes ânions com o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Para obter melhores resultados, foi utilizado etanol como solvente orgânico, em diversas concentrações, na solução a ser titulada. Com o aumento da concentração de etanol, a interação dos ânions tungstos com o alumínio foi mais bem percebida (Figs. 2 e 3) e a quantidade de precipitados formados também foi maior, sugerindo a formação dos seguintes precipitados: *normal*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3WO<sub>3</sub> e *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub>, em torno de pH 6,6 e pH 5,0 respectivamente.

No estudo sobre a formação do *normal*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3WO<sub>3</sub>, as titulações inversa em concentrações de etanol abaixo de 40%, não mostraram um ponto em que fosse observada a sua formação. Isso pode ter ocorrido, devido à alta solubilidade do *normal*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3WO<sub>3</sub> em presença de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Da mesma maneira no estudo sobre a formação do *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub> as curvas de pH e condutância da ordem inversa não mostraram um ponto em que fosse observada a sua formação. Isso pode ter ocorrido, devido à alta solubilidade do *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub> em presença de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

O metatungstato de alumínio, talvez seja muito solúvel e por não foi observada a sua formação.

Os precipitados obtidos nos pontos finais das titulações foram analisados por métodos clássicos[15]. Os resultados analíticos confirmam

os resultados obtidos pelas investigações eletrométricas.

## Conclusão

A interação de HNO<sub>3</sub> com WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mostrou a formação do *para*-W<sub>12</sub>O<sub>41</sub><sup>10-</sup> e *meta*-W<sub>12</sub>O<sub>39</sub><sup>6-</sup> em torno de pH 5,9 e 4,0 respectivamente. A interação dos ânions tungstos com os íons alumínio sugeriu a formação e precipitação de: *normal*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3WO<sub>3</sub> e *para*-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.36WO<sub>3</sub>, em torno de pH 6,6 e pH 5,0 respectivamente. O estudo eletrométrico não confirmou a formação do metatungstato de alumínio.

## Agradecimentos

Ao CNPq por financiar esta pesquisa.

## Referências

- [1] KEPERT, D.L. Isopolyanions and Heteropolyanions, in A. F. Trotman-Dickenson, ex. Ed. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1973.
- [2] KEPERT, D.L. Isopolytungstates, in F.A. Cotton, ed., Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 4, Interscience, New York, 1962.
- [3] MACINNIS, M.B; KIM, T.K. in Kirck-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. 1983. ed., 23, 431.
- [4] POPE, M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer, Berlin, 1983.
- [5] LAUNAY, J.P. J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. 38, 807.
- [6] POPE, M.T; VARGA, G.M. Chem. Commun. 1966. 653.
- [7] DUNCAN, J.F; KEPERT, D.L. Journal Chem. Soc. 1962, 205.
- [8] TYTKO, K.H. Polyhedron. 1986. 5, 497.
- [9] SIMONS, E.L. Inorg. Chem. 1964. 3, 1079.
- [10] PRASAD, S. Quim. Nova 1994. 17, 31.
- [11] PRASAD, S; BRITO, A.L.F; BRITO, J.B. Oriental J. Chem., 15(3), 427 (1999).
- [12] PRASAD, S. Proc. Intl. Conf. Chem., Ind. Chem. Soc., Calcutta, p. A-23 (1999)
- [13] PRASAD, S; BRITO, A.L.F; MUNIZ, A.C.S; LEITE, V.D. Eclética Quím., 25, 77, (2000).
- [14] PRASAD, S; SANTANA, R.A.C; LEITE, V.D; SOUZA, A.G. Book of Abstracts, 54th. Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, São Paulo, SP, 68 (2003).
- [15] VOGEL, A.I. A textbook of Quantitative Inorganic Analytical Chemistry, Longmans, London. 1968. (a) 514, (b) 566.