

Baixa Solubilidade dos carbonatos em meio aquoso.

Josivânia Marisa Dantas*(PG) e Pedro Faria dos Santos Filho(PQ). *e-mail: jdantas@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – Departamento de Química Inorgânica – UNICAMP – CEP 13084-862 – Campinas – SP - Brasil.

Palavras Chave: solubilidade, carbonatos.

Introdução

A solubilidade de compostos iônicos em solventes polares é relevante. Em livros texto de química destinados ao ensino superior é comum encontrar “regras de solubilidade” para compostos iônicos, classificando-os simplesmente como solúveis e insolúveis em água. Para os carbonatos, estes seguem a regra geral: “todos os carbonatos são insolúveis, exceto os de Na^+ , K^+ e NH_4^+ [1]. Essa classificação geralmente não leva em consideração o processo de dissolução, do ponto de vista microscópico, não apresentando os conceitos químicos envolvidos no mesmo. Com o objetivo de contribuir para o entendimento da solubilidade dos carbonatos, pesquisamos os fatores que afetam a baixa solubilidade dos carbonatos de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} em meio aquoso.

Resultados e Discussão

Existem muito fatores correlacionados à solubilidade e que devem ser considerados no seu entendimento, tais como forças intermoleculares, raio iônico e interação eletrostática. Para os carbonatos, as geometrias e estruturas apresentam algumas particularidades. As estruturas cristalinas contêm lamelas (camadas) que são formadas pelos ânions CO_3^{2-} e, nos interstícios destas lamelas, encontram-se os cátions. Tais estruturas constituem compostos de inclusão[2]. Desta forma, as camadas de CO_3^{2-} são hospedeiros e os cátions são os hóspedes. Os compostos de inclusão exibem estruturas onde as ligações entre átomos do mesmo plano(intra-lamelar) são muito mais fortes que as interações entre átomos de planos adjacentes (inter-lamelar). Os dois tipos de força estão presentes nos carbonatos: ligações iônicas entre o íon do metal e as lamelas e contatos do tipo Van der Waals entre as lamelas. A distância metal-oxigênio para os carbonatos de metais alcalinos (M_2CO_3) e carbonatos de metais alcalino terrosos (MCO_3) é sempre próximo a 1, o que caracteriza natureza iônica. Observando os valores entre os oxigênios dos ânions CO_3^{2-} , há uma pequena diferença, como mostra a Tabela 1. Percebe-se que entre os oxigênios dos carbonatos CaCO_3 (aragonita), SrCO_3 e BaCO_3 , a distância é menor que aquela apresentada para os carbonatos de M_2CO_3 . Na literatura [3] atribui-se isto às interações de Van der Waals, caracterizando então um caráter parcialmente covalente aos carbonatos de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} .

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Distâncias metal-oxigênio e oxigênio-oxigênio, em unidade Å, para carbonatos de metais alcalinos e alcalino terrosos, onde $\text{M-O} = r_{\text{M}} + r_{\text{O}}$, para r_{M} sendo o raio do metal.

MCO_3	M-O	O-O	M_2CO_3	M-O	O-O
MgCO_3	1,05	3,03	Li_2CO_3	0,98	2,91
CaCO_3 (calcita)	0,98	3,26	Na_2CO_3	1,00	2,98
CaCO_3 (aragonita)	1,06	2,74	K_2CO_3	0,98	3,27
SrCO_3	1,04	2,81	Na_2CO_3	1,04	3,17
BaCO_3	1,01	2,93	K_2CO_3	1,01	3,50

Estas interações presentes na estrutura destes carbonatos afetam suas propriedades, tal como a solubilidade. Em solução, são muitas as interações que podem ocorrer: íon-íon, dipolo-dipolo, íon-dipolo e van der waals. Particularmente para estes carbonatos, ocorrem interações van der waals entre as lamelas, de forma que a interação entre o íon dipolo, ou seja, entre o íon e o solvente, seja desfavorecida. Assim sendo, as interações íon-íon são mais efetivas que aquelas do tipo íon-dipolo, ou seja, o solvente não interage suficientemente com o ânion impedindo que o composto seja solvatado. Observando novamente a Tabela 1, percebe-se que os carbonatos de Li_2CO_3 e $\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$ têm as distâncias entre os oxigênios praticamente idênticas aquelas apresentadas pelos carbonatos de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} . No entanto, nestes carbonatos há uma dupla quantidade de cátions que irá excluir todas as possibilidades de contatos van der waals nos grupos CO_3^{2-} . As interações existentes são íon-íon, dipolo-dipolo e íon-dipolo, esta última faz com que a interação entre os cátions e o solvente seja forte o suficiente para solvatar o composto, tornando-os pouco solúveis.

Conclusões

A discussão de conceitos tais como compostos de inclusão, geometria, estrutura cristalina, interação de van der waals e raio iônico associados à interação eletrostática são relevantes na discussão da solubilidade dos carbonatos pouco solúveis.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

¹ Mahan, B. M.; *Química – um curso universitário*. 4th Ed. Edgard Blucher, São Paulo: 1993.

² Alberti, G.; Bein, T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 7. Pergamon, Great Britain: 1996.

³ Zorkii, P. M.; Grineva, O. V. *J.Inc.Phen.Mac.Chem.* **2004**,48, 81.