UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO SOBRE A EXTRAÇÃO DO MOLIBDÊNIO(VI) EM
SOLVENTES ORGÂNICOS E SUA APLICAÇÃO ANALÍTICA**

Orientador:

Prof. Dr. Paschoal Senise

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
BIBLIOTECA CENTRAL

CQ/1Q-4

Tese de Doutorado
ANA ROSA KUCINSKI

São Paulo
1972

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Paschoal Senise, sob cuja orientação foi elaborado o presente trabalho.

Aos Colegas e funcionários da Química Analítica que, de diferentes maneiras colaboram na sua execução.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio material.

Ao meu pai

INDICE

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

I - INTRODUÇÃO	8
1 - Principais métodos colorimétricos para determi nação de molibdênio	8
2 - Emprego de derivados da fluorona (2,3,7-trihi- droxi-6-fluorona) e determinação do molibdênio em meio orgânico	16
II - ESTUDOS PRELIMINARES	21
1 - Considerações gerais	21
2 - Estudo comparativo da extratibilidade do Mo(VI) e do W(VI) de soluções clorídricas	22
3 - Estudo qualitativo da extração do Mo(VI)	30
4 - Estudo quantitativo da extração do Mo(VI)	32
5 - Coeficiente de extração	34
6 - Considerações sobre a espécie extraída	35
7 - Procedimento para a extração	36
III - ELABORAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	37
1 - Considerações gerais - preparo da solução do reagente	37
2 - Estudo da reação molibdênio(VI)-fenilfluorona em meio orgânico	38
3 - Influência do volume do reagente	41
4 - Influência do número de extrações	44
5 - Efeito da variação do solvente adicionado ao extrato orgânico após a reação colorimétrica	46

6 - Eficiência da extração - Reversão à fase aquosa	49
7 - Estatibilidade da cor	51
8 - Proporcionalidade dos valores - Lei de Lambert-Beer	52
9 - Região de concentração favorável - gráfico de Ringbom	52
10- Estudo da precisão do método	55
11- Absortividade molar	57
12- Procedimento analítico	57
13- Estudo das interferências	59
13.a - Estudo geral	59
13.b - Eliminação das interferências de ferro(III) e Vanádio(VI)	64
 IV - ESTUDO DA SEPARAÇÃO MOLIBDÊNIO-TUNGSTÊNIO	66
1 - Considerações gerais	66
2 - Estudo da extratibilidade do Mo(VI) e W(VI) com os sais de fosfônio: brometo de trifetil n-butil fosfônio e brometo de trifetil iso-butil fosfônio	69
3 - Estudo da extratibilidade do Mo(VI) e W(VI) no sistema clorídrico e sulfúrico	79
4 - Influência do ácido cítrico na extratibilidade do Mo(VI) e W(VI)	82
5 - Influência do ácido cítrico nas reações de Mo(VI) e W(VI) com fenilfluorona em meio orgânico	85
6 - Determinação de Mo(VI) na presença de W(VI) em meio orgânico contendo ácido cítrico.....	86

V - ESTUDO DO COMPLEXO MOLIBDÊNIO(VI)-FENILFLUORONA	90
1 - Preparação do composto molibdênio(VI)-fenilfluorona	90
2 - Estudo da solubilidade do composto	91
3 - Estudo comparativo dos espectros em meio orgânico	98
4 - Características fluorescentes das soluções de fenilfluorona e do composto molibdênio(VI)-fenilfluorona em meio orgânico.....	101
5 - Composição do complexo - estudo em meio orgânico	105
5.a - Método das variações contínuas	105
5.b - Método da razão molar	106
6 - Algumas características do composto molibdênio(VI)-fenilfluorona no estado sólido	110
6.a - Espectro de reflectância	110
6.b - Espectro eletrônico no visível	112
7 - Teor de molibdênio no composto	112
VI - APLICAÇÃO DO MÉTODO	114
VII - ESTUDO POLAROGRAFICO	115
1 - Considerações gerais	115
2 - Influência do W(VI) na onda catalítica do Mo(VI)	117
3 - Curvas de calibração	120
VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS	126

IX - DETALHES EXPERIMENTAIS	129
1 - Aparelhagem	129
2 - Solventes e reagentes	131
3 - Solução padrão de molibdênio(VI)	132
4 - Soluções usadas no estudo das interferências	132
5 - Tratamento inicial da amostra. Eliminação de Ge(IV), $C_2O_4^{2-}$, MnO_4^- e $Cr_2O_7^{2-}$	133
6 - Sais de fosfônio	134
7 - Destruição do complexo molibdênio(VI)-fenil- fluorona	135
8 - Detalhes referentes aos estudos polarográficos ...	135
 X - RESUMO	 137
 XI - BIBLIOGRAFIA	 139

I - INTRODUÇÃO

1) PRINCIPAIS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO.

A separação e determinação do molibdênio em escala micro-analítica constituiu-se por muito tempo num problema analítico que os pesquisadores não consideravam satisfatoriamente resolvido, tendo-se em vista principalmente a enorme importância de sua determinação nos mais diversos tipos de materiais. Efetivamente, o molibdênio está presente em materiais biológicos (sangue e plantas) em solos, águas naturais, minérios de tungstênio e como componente de aços e ligas especiais.

A necessidade de encontrar meios mais precisos e eficientes de determinação fez com que a pesquisa se desenvolvesse no sentido de aperfeiçoar os primeiros métodos conhecidos e também encontrar novos processos baseados em reações de maior seletividade e especificidade.

Um exame atento da literatura revela que são numerosos os métodos de determinação do molibdênio e que predominam sobre os demais os métodos colorimétricos e espectrofotométricos. Isto se deve ao fato de não só possibilitarem maior simplicidade nas técnicas de trabalho como

também permitirem determinações de baixos teores do elemento devido a elevada sensibilidade de certas reações.

Por outro lado, a utilização dos princípios de extração com solventes, com fins analíticos, encontrou vasto campo de aplicação na determinação do molibdênio. A. I. Busev⁽¹⁾ assinala em recente publicação, enormes progressos neste setor.

Sandell⁽²⁾ destaca os primeiros métodos de separação e determinação do molibdênio. Observa-se em sua obra que somente a partir de 1935 é que a pesquisa neste setor passou a se desenvolver mais intensamente.

O primeiro grupo de métodos de determinação do molibdênio baseia-se na sua reação em meio ácido, com íons tiocianato na presença de redutores como cloreto de estanho. Nesta reação forma-se um complexo vermelho que permite uma determinação colorimétrica bastante sensível. São muitos os fatores que influem sobre a reação. A intensidade da coloração que se obtém depende sensivelmente da acidez, da concentração de íons tiocianato e do tempo de repouso da solução. A estabilidade da cor é função crítica da maior ou menor acidez; apenas o cloreto de estanho é fator menos importante na reação.

Assim, nos primeiros trabalhos baseados nesta reação procurou-se estudar estes fatores e encontrar condições que permitissem um aproveitamento analítico eficiente.

Loren C. Hurd e Harry O. Allen⁽³⁾, em 1935, estabeleceram algumas condições experimentais que possibilitaram a elaboração de um método de determinação e procuraram ainda extrair o complexo por meio de solventes - eter etílico, acetato de n-butila e ciclohexanol sem entre tanto alcançar bons resultados. Em 1940, C.F. Hiskey e V.W. Meloche⁽⁴⁾ estudaram a natureza do composto formado e A.K. Babko⁽⁵⁾ em 1947 estabeleceu as várias espécies que se for mam na reação do molibdênio reduzido com íons tiocianato. A espécie de coloração mais intensa (vermelha) tem a fôrmu la $\text{Mo}(\text{CNS})_5$.

Em 1943 F.S. Grimaldi e R.C. Wells⁽⁶⁾ analisaram o molibdênio em minérios de tungstênio utilizando o método do tiocianato-cloreto de estanho, somente que adicionaram citrato de potássio à solução para evitar idêntica reação com o tungstênio. Tentaram também obter maior es tabilidade da cor adicionando acetona à solução. Entretanto, em 1945, Mitchell Kapron e Paul Hechman⁽⁷⁾ utilizando eter glicólico, metilicarbitol e solosolve, miscíveis em água, alcançaram maior estabilidade.

Em 1958 A.I. Lazarev⁽⁸⁾ substituiu o cloreto de estanho pelo ácido ascórbico na redução do molibdênio e inibiu a reação do tungstênio adicionando ácido cítrico. Lebedeva e Potrokhov⁽⁹⁾ utilizaram ácido ascórbico para im pedir a reação de tiocianato com o tungstênio.

Tendo-se em vista as várias dificuldades en-

contradas para solucionar os problemas devidos às interferências e à estabilidade das soluções, alguns pesquisadores procuraram explorar a reação molibdênio(V)-tiocianato por meio da extração do elemento e posterior desenvolvimento da cor ou pela extração direta do complexo formado em meio aquoso com solventes apropriados.

Loren H. Hund e Harry O. Allen⁽³⁾ já haviam tentado algum resultado neste sentido.

Perrin⁽¹⁰⁾ utilizou álcool iso-amílico para extrair o complexo de molibdênio(V)-tiocianato. Estabeleceu novas condições de acidez e de concentração dos reagentes obtendo maior estabilidade da cor. Fez a determinação no próprio extrato orgânico e permitiu maior tolerância com relação a íons interferentes.

Em 1962 J.O. Hibbitz e R.T. Williams⁽¹¹⁾ extraíram o complexo com metil-isobutil-cetona alcançando maior sensibilidade; entretanto vários íons interferiram na determinação.

Ainda assinalam-se alguns trabalhos de extração do complexo do meio aquoso com diferentes solventes⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Com relação à extração prévia do molibdênio e a subsequente determinação com tiocianato, destacam-se os trabalhos de Dhara⁽¹⁵⁾, Takaoshi Yoshinori⁽¹⁶⁾, Ping e

Sandell⁽¹⁷⁾ e James P. Mc.Kaverney⁽¹⁸⁾.

Efetivamente, um exame detalhado destes trabalhos mostrou que tanto as determinações em meio aquoso quanto as determinações feitas após a extração do complexo exigem uma separação prévia do elemento por extração com eter etílico, α -benzoinoxima ou cupferron, seguindo-se uma reversão ao meio aquoso. Este processo torna-se necessário a fim de se obter maior seletividade com relação à presença de outros elementos no material.

Outro grupo de métodos de determinação de molibdênio é encontrado na literatura e se refere ao aproveitamento analítico da reação deste elemento com Ditiol (4-metil - 1,2 mescaptobenzeno).

Hamence⁽¹⁹⁾ foi o primeiro pesquisador a observar em 1940 a coloração amarela-esverdeada que o ditiol fornecia em soluções ácidas com o molibdênio(VI). Em 1948 Brickford e colaboradores⁽²⁰⁾ extraíram o complexo molibdênio-ditiol em acetato de n-butila e utilizaram a coloração amarelo-esverdeada numa determinação bastante sensível. Neste método os metais pesados foram removidos por uma extração prévia com ditizona e a reação semelhante que o tungstênio dá com o reagente foi inibida pela presença de ácido cítrico.

Piper e R.S. Beckewith⁽²¹⁾, neste mesmo ano, determinam o molibdênio em plantas pela extração do comple

xo de ditiol com acetato de amila. Embora o molibdênio seja separado previamente pela sua extração com cupferron em clorofórmio, o método não oferece tolerância com relação à presença de outros elementos.

Em 1952, S.H. Allen e M.B. Hamilton⁽²²⁾ estabeleceram um método que permite determinar ambos, molibdênio(VI) e tungstênio(VI) com ditiol. Inicialmente se removem outros íons por meio de uma extração dos seus ditizonatos; segue-se uma precipitação do molibdênio e do tungstênio com cupferron e sua extração com álcool isoamílico. Em seguida à destruição dos complexos, desenvolve-se a cor do molibdênio-ditiol em acidez elevada e extrai-se com eter de petróleo. O tungstênio(VI) é determinado em meio aquoso com o mesmo reagente. O molibdênio(VI) é determinado na presença de cem vezes seu teor com relação ao tungstênio(VI).

Jeffery⁽²³⁾ aperfeiçoou o método anterior extraíndo os dois complexos separadamente, pelo condicionamento apropriado do meio, com eter etílico. Estes elementos foram isolados de outros por uma extração prévia com α -benzoinoxima em clorofórmio.

Em 1962 Everett Hobart e E.P. Hurley⁽²⁴⁾ extraíram o complexo de molibdênio-ditiol com tetracloreto de carbono depois de reduzir o tungstênio. Em seguida este é complexado com o reagente e extraído com o mesmo solvente.

Estes trabalhos são os de maior importância dentre vários outros existentes na literatura baseados na reação de molibdênio com ditiol.

Um terceiro grupo de métodos colorimétricos na determinação do molibdênio se destaca da literatura. Trata-se do aproveitamento analítico de reações que este elemento desenvolve com o pirocatecol e alguns de seus derivados, notadamente o "Tiron" (1,2, - dihidroxibenzeno, 3,5 - dissulfonato de sódio) (25-30).

A reação de molibdênio com pirocatecol já é conhecida de há muito (1932). Entretanto, somente em 1951 S. Seifter e B. Novic⁽²⁵⁾ utilizaram-na para determinar o elemento. M. Shapiro⁽²⁷⁾ obteve maior sensibilidade com o pirocatecolaldeído e G.P. Haight e colaboradores⁽²⁶⁾ verificaram a dependência entre o pH e a formação dos complexos procurando estabelecer as fórmulas dos mesmos.

Em 1952, John H. Yoe e Fritz Will⁽²⁸⁾ observaram que o molibdênio formava complexo amarelo, estável com o "Tiron" e utilizaram esta reação na elaboração de um método de determinação⁽²⁹⁾. Entretanto o método é pouco seletivo e de menor sensibilidade do que aqueles baseados na reação com tiocianato ou ditiol. O molibdênio deve ser separado prêviamente com α -benzoínoxima sendo que o tungstênio constitui série interferência.

Em 1953 Fritz Will e John Yoe⁽³¹⁾ estabeleceu

ram um método de determinação do molibdênio, na presença de grandes quantidades de ferro, baseado na reação com ácido mercaptoacético. Inúmeros elementos interferiram, inclusive tungstênio, vanádio, titânio e zircônio. Dumas A. Otterson e J.W. Graab⁽³²⁾ aperfeiçoaram o método procedendo a uma extração prévia do molibdênio com α -benzoinoxima e utilizando o ácido cítrico para evitar a reação do tungstênio, nióbio, tântalo, zircônio e titânio com o reagente.

A quercetina e a dihidroquercetina foram utilizadas por F. Chan e R.W. Moshier⁽³³⁾ e G. Goldstein e colaboradores⁽³⁴⁾ como reagentes colorimétricos para o molibdênio (coloração amarela). Este foi separado por sua extração prévia com α -benzoinoxima e a cor do complexo desenvolvida após reversão ou na própria solução orgânica contendo a oxima. Entretanto, alguns íons constituíram sérias interferências.

Encontram-se também alguns trabalhos que utilizam a reação de molibdênio com 8-hidroxiquinolina ou 8-mercaptoquinolina⁽³⁵⁻³⁷⁾. Os complexos formados em meio aquoso são extraídos com solventes e determinados na fase orgânica. Apesar da sensibilidade elevada dessas reações, vários elementos também reagem com o complexante comprometendo a seletividade dos métodos.

Assinala-se finalmente o trabalho de Glenn R. Waterbury e C.E. Bricker⁽³⁸⁾ em que o molibdênio é extraído de soluções clorídricas com metil-isobutil-cetona,

revertido à fase aquosa e determinado com ácido cloranílico. O método é extremamente moroso e não apresenta praticamente nenhuma seletividade.

2) EMPREGO DE DERIVADOS DA FLUORONA E DETERMINAÇÃO DO MOLIBDÊNIO EM MEIO ORGÂNICO.

Em 1947 Gillis e colaboradores^(39,40) fizeram um estudo comparativo das propriedades analíticas de alguns derivados da fluorona (2,3,7 - trihidroxi-6-fluorona), com diversos elementos e elaboraram duas provas de toque bastante sensíveis e específicas utilizando a o-oxi-fenilfluorona (2,3,7 - trihidroxi-9-(o-oxi-fenil)-6-fluorona) para o molibdênio e a fenilfluorona (2,3,7 - trihidroxi-9-fenil-6-fluorona) para o germânio.

Posteriormente foram publicados alguns trabalhos de determinação espectrofotométrica de germânio, zircônio, titânio, estanho, antimônio e molibdênio em que tanto a fenilfluorona quanto outros derivados da fluorona, especialmente a 9-metil-2,3,7-trihidroxi-6-fluorona, eram utilizados como reagentes altamente sensíveis⁽⁴¹⁻⁴⁹⁾. Os produtos destas reações são precipitados que na maioria dos casos resistem a ácidos e, para possibilitar as medidas colorimétricas, são mantidos em suspensão por meio de goma arábica ou gelatina. A reprodutividade dos resultados de-

pende do condicionamento do meio pelo controle do pH e do tempo de desenvolvimento da cor.

Um exame minucioso destes trabalhos mostrou que efetivamente a fenilfluorona e alguns derivados da fluorona oferecem extraordinária sensibilidade, a ponto de se poder determinar os elementos em teores baixíssimos, da ordem de décimos de microgramas. Entretanto, além de apresentarem alguns problemas relacionados com a estabilidade das soluções aquosas, trata-se de reagentes que abrangem todo um grupo de elementos: germânio, molibdênio, titânio, estanho, antimônio, zircônio, vanádio e outros. Com isto, estes métodos apresentam, em cada caso, sérias limitações devidas às interferências dos outros elementos.

Com o sentido de alcançar maior seletividade nas determinações do germânio, alguns pesquisadores vale-ram-se da separação prévia por extração do elemento⁽⁵⁰⁻⁵²⁾ mas necessitaram revertê-lo à fase aquosa para posterior desenvolvimento da cor, persistindo os inconvenientes que disso advem.

Kenjiro Kimura⁽⁵³⁾, em 1956, Hirotoshi Sano⁽⁵⁴⁾ em 1958 e M.B. Shustova e V.A. Nazarenko⁽⁵⁵⁾ prepararam vários outros derivados da fluorona e estudaram suas reações com diversos elementos, principalmente germânio e molibdênio.

Em 1960, Majundar e Savariar⁽⁴⁸⁾ elaboraram um método de determinação de molibdênio em meio aquoso com a 9-metil-2,3,7-trihidroxí-6-fluorona. Neste artigo os autores não estudaram a influência, sobre a determinação, da presença dos vários íons que também reagem com complexantes deste tipo, segundo Cluley⁽⁴¹⁾ e outros pesquisadores já haviam indicado em seus trabalhos. Apenas mencionam que a os íons de titânio, zircônio e tungstênio são tolerados quando presentes em quantidades inferiores a do molibdênio.

Num pequeno estudo para ânions apresentado neste trabalho (pg 162) verificou-se pelo exame dos resultados que os íons fluoreto, fosfato e oxalato são tolerados apenas quando presentes em concentrações inferiores a cinco vezes a concentração do molibdênio e os íons de ferro(III), uranila e alumínio podem estar presentes em concentrações até vinte e cinco vezes a do molibdênio.

Em 1959, P. Senise e Lília Sant'Agostino⁽⁵⁶⁾ elaboraram um método de determinação do germânio após sua extração, a partir de soluções fortemente ácidas, com metil-isobutil-cetona e fizeram a determinação no próprio extrato orgânico pela adição da fenilfluorona. Obtiveram excelente reprodutividade e estabilidade da solução e ainda aumento da sensibilidade do método com relação aos anteriores. Neste trabalho, desenvolvido em nosso laboratório, o molibdênio, tungstênio, nióbio e outros elementos constituíram sérias interferências por reagirem igualmente com a fenilfluorona em meio orgânico. Foi necessário um tratamen

to preliminar com cupferron para separá-los.

A partir destes estudos, pensou-se em utilizar a fenilfluorona como reagente colorimétrico na determinação do molibdênio após sua extração do meio aquoso em um método que oferece sensíveis vantagens com relação aos já existentes.

Efetivamente, uma determinação desse tipo ofereceria de início a enorme vantagem de não ser necessária uma separação prévia do elemento por meio de sua extração com α -benzoinoxima. De fato, esta separação se faz necessária invariavelmente para a grande maioria dos métodos conhecidos, inclusive naqueles em que o molibdênio após a reversão à fase aquosa sofre nova extração, quer na forma de um quelato, quer como espécie neutra para subsequente determinação.

O uso de meio orgânico para o desenvolvimento da cor e a determinação espectrofotométrica direta, eliminam a necessidade de um controle rigoroso do pH, que é uma condição comumente encontrada nos sistemas aquosos e nos quais a fenilfluorona se inclui.

Busev⁽¹⁾ assinala que as determinações desse tipo apresentam as vantagens de aumentar a seletividade, evitar as perdas que normalmente ocorrem nos processos de reversão à fase aquosa e finalmente torna-as mais rápidas e eficientes.

Como consequência do acima exposto, procurou-se elaborar um método de determinação do molibdênio(VI) em meio orgânico por sua extração prévia mediante o emprego de um solvente apropriado que possibilitasse um perfeito desenvolvimento da cor do complexo com fenilfluorona. Procurou-se, também, tornar êsse método o mais seletivo possível com relação ao molibdênio(VI) dando especial atenção aos problemas provenientes da presença de íons interferentes tentando resolvê-los da melhor forma.

Tendo-se em vista a enorme importância que o tungstênio representa nas determinações do molibdênio, constituindo-se na maioria dos métodos em um interferente de difícil eliminação, procurou-se destacar neste trabalho seu comportamento, em ensaios paralelos ao molibdênio, visando eventualmente a uma separação entre êles. E, com este propósito, desenvolveu-se em capítulo especial um amplo estudo sistemático tentando encontrar condições de separação seletiva ou de determinação do molibdênio na presença de elevado teor de tungstênio, por meio de extração com solventes.

E, finalmente, fez-se um estudo do composto molibdênio-fenilfluorona a fim de se obter algumas informações quanto a sua natureza e seu comportamento em soluções orgânicas.

II - ESTUDO PRELIMINAR

1) CONSIDERAÇÕES GERAIS

A literatura indica que o molibdênio(VI) é extraído de soluções ácidas, principalmente de sistemas halogenídricos por meio de solventes oxigenados como alcoois, éteres, cetonas e ésteres^(58,59).

A parte preliminar deste trabalho consistiu em estudar a extratibilidade do molibdênio(VI) de soluções clorídricas com solventes daquele tipo. Não se achou conveniente neste estudo utilizar outros sistemas halogenídricos principalmente porque a literatura se refere à baixa extratibilidade do elemento no sistema fluorídrico⁽⁵⁸⁾ e também devido à difícil manipulação dos ácidos HF, HBr e HI; estes dois últimos ácidos exigiriam um controle constante de suas soluções devido à facilidade de oxidação aos respectivos halogêneos.

Apesar dos primeiros estudos de extração do molibdênio(VI) terem sido realizados por meio de éteres (etílico e isopropílico)⁽²⁾ não se julgou interessante incluí-los neste estudo tendo em vista que a grande volatilidade que apresentam não ser adequada ao trabalho analítico. Além disso, sendo preocupação adotar uma técnica que

permitisse não só usar volumes pequenos de amostra e de solvente como também fosse bastante precisa, simples e rápida, evitou-se usar solventes de maior densidade do que a água, o que obrigaria ao uso de funís de separação e, consequentemente, envolveria procedimento mais elaborado.

Assim, orientou-se os estudos no sentido de escolher um solvente que possibilitasse não só uma extração quantitativa do elemento, como também um desenvolvimento da cor do complexo com a fenilfluorona passível de se utilizar na espectrofotometria. Procurou-se também tornar esta extração o mais seletiva possível com relação ao tungstênio(VI), por ser este elemento o principal interferente nos métodos usualmente empregados.

2) ESTUDO COMPARATIVO DA EXTRACTIBILIDADE DO MOLIBDÊNIO(VI) E DO TUNGSTÊNIO(VI) DE SOLUÇÕES CLORÍDRICAS.

A parte experimental deste estudo preliminar consistiu em verificar, apenas do ponto de vista qualitativo, quais os solventes que melhor extraíam o Mo(VI), pelos valores de absorbância das soluções, quando se fez reagir o extrato orgânico obtido, com a fenilfluorona. Paralelamente se procurou observar o comportamento do W(VI) extraindo-o nas mesmas condições.

O reagente empregado foi preparado segundo indicação de outros trabalhos^(39,56) em que o mesmo é utilizado na determinação de germânio em meio orgânico.

Com amostras independentes contendo 25µg de molibdênio(VI) e 6N em HCl, foram feitas extrações com 29 solventes. Usou-se a proporção 1:1 de meio aquoso para solvente. À fase orgânica, separada, adicionou-se 1 ml de solução alcoólica-sulfúrica 0,02% de fenilfluorona e diluiu-se a 10 ml com álcool etílico.

Na tabela 1 apresentam-se os valores de absorbância das amostras, medidas contra um branco obtido da mesma maneira, no comprimento de onda de máxima absorção.

TABELA 1

Extrabilidade de Mo(VI) de soluções 6N em HCl.

25µg Mo(VI) presente

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica

reação com fenilfluorona

SOLVENTE	A	λ (nm)
etil n-amil cetona	0,525	504
di(isobutil) cetona	0,260	504
metil n-hexil cetona	0,699	504
metil isobutil cetona	0,770	502
metil n-amil cetona	0,629	502
di(n-amil) cetona	0,205	504
metil isoamil cetona	0,463	504
etil isoamil cetona	0,585	504
metil n-butil cetona	1,000	504
etil n-butil cetona	1,097	502
ciclohexanona	1,260	504
2-n-bitilciclohexanona	1,301	502
2-metilciclohexanona	1,398	504
2- propilciclohexanona	1,125	504
3-metilciclohexanona	1,260	504
acetato de n-pentila	1,071	502
acetato de iso-pentila	1,260	504
acetato de n-butila	1,194	504
acetato de iso-propila	1,071	502
4-metilciclohexanona	0,939	502
acetato de benzila	1,046	504
benzoato de etila	0,959	502
formiato de n-butila	0,602	502
formiato de isoamila	0,939	502
n-octoato de etila	0,284	502
ftalato de butila	0,272	502
formiato de isobutila	0,903	504
propionato de iso-amila	0,495	502
n-butirato de etila	0,509	502

O exame destes resultados indica que existem enormes diferenças na extratibilidade do Mo(VI) no sistema clorídrico para os diferentes solventes. Destes, selecionou-se aqueles que apresentaram maior extratibilidade revelada pelos valores mais elevados de absorbância. Com estes solventes elaborou-se nova série de extrações, para o W(VI), segundo as mesmas condições em que foram feitas as extrações do Mo(VI).

Na tabela 2 reunimos estes solventes e comparamos os valores de absorbância para os dois elementos.

Esta tabela permitiu concluir que, embora as absorptividades molares dos complexos molibdênio(VI)-fenilfluorona e tungstênio(VI)-fenilfluorona em meio orgânico não sejam conhecidas, para os solventes em que a extratibilidade do Mo(VI) foi mais acentuada o W(VI) também foi extraído.

Passou-se a estudar, assim, a extratibilidade desses elementos em função da acidez. As extrações foram feitas em ensaios paralelos para os dois elementos variando a acidez de 3N a 6N em HCl, e utilizando aqueles solventes que em função da extratibilidade do Mo(VI) apresentaram os melhores resultados.

Os valores obtidos estão reunidos nos gráficos das figuras 1 e 2.

TABELA 2

Extratibilidade em solventes orgânicos de Mo(VI) e W(VI)
de soluções 6N em HCl.

25µg de Mo(VI) e W(VI) presentes
1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica
reação com fenilfluorona

SOLVENTE	A (504nm)	
	Mo(VI)	W(VI)
metil n-butil cetona	1,000	0,420
etil n-butil cetona	1,097	0,083
ciclohexanona	1,260	0,409
2 metil ciclohexanona	1,398	0,561
2 propil ciclohexanona	1,125	0,276
2 butil ciclohexanona	1,301	0,218
3 metil ciclohexanona	1,260	0,523
acetato de n-amila	1,071	0,036
acetato de iso-amila	1,260	0,076
acetato de n-butila	1,194	0,063
acetato de isopropila	1,071	0,149
acetato de n-propila	1,046	0,208
acetato de benzila	0,959	0,025

FIGURA 1

Extratibilidade em solventes orgânicos do Mo(VI) e W(VI)
em função da concentração de HCl.

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica.
reação com fenilfluorona

----- acetato de iso-amila
----- etil n-butil cetona
———— acetato de n-amila

FIGURA 2

Extratibilidade em solventes orgânicos do Mo(VI) e W(VI)
em função da concentração de HCl.

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica
reação com fenilfluorona

----- acetato de benzila
----- acetato de n-butila
===== acetato de iso-propila

Pelo exame dos mesmos, observa-se que dificilmente se poderia obter uma condição de acidez em que o Mo(VI) pudesse ser totalmente extraído e o W(VI) se mantivesse em solução, uma vez que o aumento da acidez favoreceu igualmente a extração dos dois elementos.

Observe-se que, nesta altura do trabalho não for possível compreender porque a extratibilidade nos dois sistemas - Mo(VI) e W(VI) não aumentou gradualmente como seria de se supor, com o aumento da acidez, mas sim verificou-se surpreendentes irregularidades.

Entretanto, o esclarecimento d'este fato só foi possível com o decorrer dos estudos em que se analisou a influência de vários fatores sobre o processo de extração e de desenvolvimento da cor. Por outro lado, tendo em vista que nesta primeira fase desejava-se obter apenas uma orientação de caráter geral, as conclusões a que se chegou podem ser consideradas satisfatórias.

Neste ponto dos estudos preliminares, abandonou-se os ensaios paralelos que se fez para os dois elementos, retornando-se à questão num capítulo especial em que se procurou explorar outros fatores, objetivando ou uma separação ou uma determinação de um elemento na presença de outro.

Prosseguiu-se assim num estudo mais detalhado da extração do Mo(VI) escolhendo o acetato de n-butila

tendo em vista as vantagens que o solvente apresenta neste tipo de trabalho: baixa volatilidade, ponto de ebulição superior a 100°C , facilmente purificável, odor agradável e pequena solubilidade em soluções aquosas, inclusive ácidas. Observou-se também, que o desenvolvimento da cor do complexo molibdênio-fenilfluorona é instantâneo quando se usa acetato de n-butila, enquanto que para outros solventes isto nem sempre acontece.

Por outro lado, este solvente tem sido usado em outros trabalhos de extração de Mo(VI) , quer de complexos previamente formados em meio aquoso, quer na extração do elemento de soluções fortemente ácidas.

3) ESTUDO QUALITATIVO DA EXTRAÇÃO DO Mo(VI)

Inicialmente procurou-se verificar qual a concentração de ácido mais indicada para a extração do Mo(VI) .

Na tabela 3 verifica-se o efeito da acidez sobre a extração, quando se tem 1,0 ml de meio aquoso contendo $5\mu\text{g}$ do elemento e se fez uma única extração com 1,0 ml de solvente.

TABELA 3

Extração de 5µg de Mo(VI) com acetato de n-butila em função da concentração de ácido clorídrico.

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica
reação com fenilfluorona

HCl N	A	λ nm
0,5	0,001	504
1,0	0,002	504
2,0	0,010	504
4,0	0,154	504
6,0	0,210	504
8,0	0,174	504

O melhor resultado ocorreu quando se partiu de soluções 6N em HCl. Abaixo desta acidez a extratibilidade diminuiu e para 8,0N em HCl em que seria de supor um resultado mais alto em absorbância, surpreendentemente, ocorreu o contrário. Entretanto percebeu-se no decorrer das experiências que o ácido clorídrico provoca o descoramento tanto do complexo de molibdênio em meio orgânico como do próprio reagente. Por outro lado, a extração com solventes oxigenados de soluções fortemente ácidas arrasta consigo certo teor de ácido clorídrico explicando assim aquele efeito.

Para acidez superior a 8N ocorreu miscibilidade completa das fases.

Ressalte-se que é de todo conveniente extrair o Mo(VI) do sistema clorídrico na menor acidez possível uma vez que, de modo geral, um aumento de acidez favorece a extração de outros íons, principalmente W(VI), Nb(V), Fe(III) e V(V).

4) ESTUDO QUANTITATIVO DA EXTRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

Procedeu-se ao estudo da extração do Mo(VI) de soluções 6N em HCl, (adicionando-se 0,5 ml de HCl concentrado a 0,5 ml de solução) executando-se tres extrações consecutivas com 1 ml do solvente a partir de 1 ml de meio aquoso, resultando no final do processo aproximadamente 3 ml de extrato orgânico. Adicionou-se 2 ml do reagente e completou-se o volume de 10 ml com alcool etílico.

Os resultados obtidos destas extrações não apresentaram a reprodutividade necessária que indicasse extração perfeitamente idêntica em todas as amostras, chegando inclusive a discrepâncias de 10% entre elas em termos de concentração. Entretanto, procurou-se manter esta condição de acidez julgando haver outro fator afetando o processo de extração. Passou-se assim a fazer um controle rigoroso das condições em que os ensaios eram executados.

Mantendo-se constante para todas as amostras o tempo de agitação e a ordem de adição dos reagentes, observou-se que ao se adicionar o HCl concentrado à solução aquosa foi necessário homogenizar, mediante ligeira agitação da solução e esperar alguns segundos antes de se adicionar o solvente para a extração.

Na tabela 4 observa-se o efeito do contacto do ácido clorídrico com a solução contendo Mo(VI) em função do tempo, antes de se proceder à extração.

TABELA 4

Influência do tempo no contacto do ácido clorídrico com a solução.

Extração de 10 μ g de Mo(VI) - Reação com fenilfluorona

TEMPO	A (504nm)
t→0 (adição do solvente imediatamente após adição do ácido)	0,387
segundos (adição do solvente após homogeni- zar o meio com o ácido)	0,422
5 min	0,431
10 min	0,427
15 min	0,434
20 min	0,422
30 min	0,436

5) COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO*

Determinou-se o coeficiente de extração utilizando-se uma solução de molibdato de amônio irradiado. A contagem de molibdênio nas duas fases permitiu calcular a porcentagem de extração para uma faixa de concentração do elemento. A partir de 1 ml de fase aquosa e 1 ml de fase orgânica, procedeu-se à extração e lavou-se com duas porções de 0,5 ml de solventes. Os resultados acham-se reunidos na tabela 5.

TABELA 5

Coeficiente de Extração

2 ml fase aquosa: 2 ml fase orgânica

Mo na fase aquosa µg	% de Extração
4	81,2
10	81,8
20	82,5
30	81,6
40	81,2

*Agradeço a gentileza de Elisa K. Tomida e do Dr. Alcídio Abrão, do Instituto de Energia Atômica, que tornaram possível as determinações com o molibdênio marcado.

6) CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESPÉCIE EXTRAÍDA

I. Nelidow e Diamond⁽⁶⁰⁾ estudando o mecanismo de extração do Mo(VI) de soluções clorídricas concluíram que a espécie extraível é de fórmula MoO_2Cl_2 , possivelmente solvatada com água e solvente. Busev e colaboradores⁽⁶¹⁾, por outro lado, ao examinarem o extrato orgânico no infravermelho e no ultra-violeta, obtido por extração do elemento de soluções clorídricas com solventes oxigenados, reafirmaram as observações de Nelidow⁽⁶⁰⁾ concluindo definitivamente tratar-se da espécie MoO_2Cl_2 solvatada por uma molécula do solvente e uma molécula de água.

Outros autores^(15,62), que estudaram não só o Mo(VI) como também o Cr(III), W(VI), V(V) extraíndo-os de soluções clorídricas com fosfato de tri-n-butila e fosfato de di-n-butila, estabeleceram a composição das espécies extraíveis como sendo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 : 2\text{Bu}_3\text{PO}_4$ ou $\text{MoO}_2 : 2\text{Bu}_2\text{HPO}_4$, ao passo que para o Cr(III) e o V(V) as fórmulas $\text{HCrO}_3\text{Cl} : 2\text{Bu}_3\text{PO}_4$ e $\text{HVO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Bu}_3\text{PO}_4$.

Já Nelidow e Diamond⁽⁶⁰⁾ haviam notado que, comparado com outros elementos, o molibdênio mostrava menor dependência da acidez com relação à sua extratibilidade. Ao contrário dos outros elementos o molibdênio era extraído numa forma neutra sem a participação de prótons. Neste trabalho os autores indicaram ainda que em soluções fortemente ácidas - acima de 7N em HCl - formam-se espé-

cies do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$, $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{O}_3^{3-}$ e $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ de baixa extratibilidade.

Os resultados aqui obtidos evidenciam que a falta de homogeneidade da solução e o tempo de espera após a adição do ácido clorídrico, antes de executar a extração fizeram com que nem sempre se obtivesse o molibdênio totalmente na sua forma extraível - MoO_2Cl_2 . Tais observações poderão levar à explicação, também, daquelas discrepâncias mencionadas no estudo comparativo da extração do Mo(VI) e W(VI), cujos resultados foram apresentados nos gráficos das figuras 1 e 2.

7) PROCEDIMENTO PARA A EXTRAÇÃO

Estabeleceu-se como norma para o estudo posterior extrair o molibdênio(VI) de solução aquosa da seguinte maneira:

Num tubo de extração contendo 0,5 ml de solução de molibdato de sódio, adiciona-se 0,5 ml de ácido clorídrico concentrado, agita-se ligeiramente a solução e adiciona-se após alguns segundos, 1,0 ml de acetato de n-butila. Agita-se aproximadamente 20 segundos, centrifuga-se e separa-se a fase orgânica com uma pipeta de extração. Extrai-se novamente, com mais duas passagens, adicionando-se em cada uma 1,0 ml do solvente. Os extratos são todos reunidos em balão de 10,0 ml.

III - ELABORAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

1) CONSIDERAÇÕES GERAIS - PREPARO DA SOLUÇÃO DO REAGENTE.

Os trabalhos de Cluley⁽⁴¹⁾, Schneider e Sandell⁽⁵⁰⁾ Luke e Camphell⁽⁵²⁾ e outros^(48,46) que utilizaram a fenilfluorona como reagente colorimétrico em meio aquoso mostraram diferentes maneiras de se preparar e utilizar o complexante.

Por outro lado, no trabalho de Lilia Sant' Agostino⁽⁵⁷⁾, em que utilizou a fenilfluorona em meio orgânico como reagente para o germânio, fez-se amplo estudo visando verificar o efeito do solvente e do ácido na preparação da solução. Os melhores resultados obtiveram-se quando se partiu da concentração indicada por Cluley⁽⁴¹⁾ e se dissolveu o complexante numa solução de proporção definida entre álcool e ácido sulfúrico.

Em vista disso utilizou-se neste trabalho o reagente preparado da mesma maneira.

2) ESTUDO DA REAÇÃO MOLIBDÊNIO (VI) - FENILFLUORONA EM MEIO ORGÂNICO.

Tendo-se verificado que o Mo(VI), extraído em acetato de n-butila de soluções ácidas reage instantaneamente com uma solução alcoólica sulfúrica no próprio solvente, passou-se a estudar as características espectrais dessas soluções.

Procedimento: Aos extratos orgânicos de duas amostras independentes adicionou-se 2,0 ml do reagente e completou-se o volume de 10,0 ml com álcool etílico. Obteve-se um branco nas mesmas condições e determinou-se o espectro de absorção do complexo que se forma entre o molibdênio e a fenilfluorona contra o branco. O espectro diferencial que se obteve apresentou um máximo de absorção para o comprimento de onda correspondente a 504 nm (figura 3).

Para melhor elucidar as características das soluções em estudo, achou-se conveniente determinar os espectros contra o solvente, tanto da solução contendo o complexo molibdênio-fenilfluorona, quanto do próprio reagente. É evidente que a diferença entre êsses dois dará um espectro semelhante ao da figura 3.

Na figura 4 observam-se os referidos espectros para duas concentrações do Mo(VI) na diluição final e os respectivos diferenciais dessas mesmas soluções obtidos experimentalmente.

FIGURA 3

Espectros de absorção da solução molibdênio(VI)-
-fenilfluorona contra o reagente.

I - 3,0 $\mu\text{g/ml}$ na diluição final

II - 0,5 $\mu\text{g/ml}$ na diluição final

FIGURA 4

- I - Espectro de absorção do reagente contra o solvente
- II e III - Espectros de absorção das soluções obtidas da reação entre Mo(VI) e a fenilfluorona contra o solvente para 0,5 e 2,0 μg do Mo(VI) na diluição final.
- II' e III' - Espectros de absorção das soluções anteriores contra o reagente.

Procedimento: Aos extratos orgânicos de tres amostras independentes, sendo a primeira isenta de molibdênio e as outras contendo 0,5 e 2,0 μ g do elemento, adicionou-se 2 ml do reagente e completou-se o volume de 10 ml com alcool etílico. Estas soluções foram medidas contra o solvente, obtendo-se os espectros I, II e III da figura 4. As duas soluções contendo o molibdênio(VI) foram medidas contra a solução isenta do elemento (branco), obtida nas mesmas condições. Teve-se os espectros II' e III' na mesma figura. Nestas determinações utilizou-se cubas de corex de 0,2 cm de caminho ótico.

3) INFLUÊNCIA DO VOLUME DO REAGENTE

Com o objetivo de verificar o volume de reagente que se deve adicionar ao extrato orgânico afim de garantir tanto a reação completa como também um excesso de reagente que não afete o resultado das determinações, estudou-se o efeito da adição de diferentes volumes do reagente ao extrato orgânico.

A figura 5 mostra que, a partir de 1,0 ml de solução, já se obteve o resultado satisfatório {quando se extraiu 10 μ g do Mo(VI)}. Entretanto, preferiu-se utilizar em todos os ensaios 2,0 ml do reagente tendo em vista os casos em que se procurou extrair maiores teores do elemento.

Observe-se que a fenilfluorona, quando se adiciona 2,0 ml às amostras, está presente num excesso de 4 a 20 vezes a razão molar, admitindo-se a proporção de 1:1 entre o elemento e o complexante. (ver estudo posterior feito a respeito - cap. V).

FIGURA 5

Efeito do volume do reagente
Extração de 10 μ g Mo(VI) - diluição final 1,0 μ g/ml
Reação com fenilfluorona - $\lambda = 504$ nm

Procedimento: Aos extratos orgânicos de uma série de extrações de $10\mu\text{g}$ de molibdênio adicionou-se volumes variáveis do reagente e completou-se o volume de $10,0\text{ ml}$ com álcool etílico. Cada amostra foi medida contra um branco obtido da mesma maneira. Os resultados acham-se reunidos na tabela 6.

TABELA 6

Influência do volume do reagente
Extração de $10\mu\text{g}$ de Mo(VI) - diluição final $1,0\mu\text{g ml}$

Reagente (ml)	A (504 nm)
0,10	0,321
0,25	0,366
0,50	0,401
1,00	0,417
2,00	0,414
3,00	0,420

4) INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE EXTRAÇÕES.

Em todos os ensaios anteriores usou-se sempre 3 ml de acetato de n -butila em três extrações sucessivas de $1+1+1\text{ ml}$. Entretanto, considerou-se de interesse detalhar este estudo com o fim de verificar quantas extra-

ções são realmente necessárias e qual o efeito do volume do solvente nas determinações.

Fez-se duas séries de extrações para duas concentrações diferentes, variando o número de extrações e mantendo o volume da fase orgânica de 1 ml.

TABELA 7

Influência do número de extrações

nº de extrações	volume de solvente	A (504 nm)	
		5µg	10µg
1	1	0,159	0,370
2	1+1	0,219	0,440
3	1+1+1	0,214	0,431
4	1+1+1+1	0,207	0,412

A tabela 7 indica que uma única extração é insuficiente, sendo necessário extrair 2 a 3 vezes. Surpreendentemente, observa-se uma queda gradual nos valores de absorbância, principalmente quando se extrai quatro vezes. O mesmo se observou quando se refez diversas vezes a experiência. Este fato fez supor que a relação entre os volumes de solvente e álcool etílico (este usado para se completar o volume) deve ter alguma influência na cor do complexo. Portanto, passou-se a estudar a influência do solvente que se emprega para completar o volume da solução.

5) EFEITO DA VARIAÇÃO DO SOLVENTE ADICIONADO AO EXTRATO ORGÂNICO APÓS A REAÇÃO COLORIMÉTRICA.

Utilizou-se, para este estudo, além do acetato de n-butila e o álcool etílico, um conjunto de solventes que se considerou de maior praticidade para este tipo de trabalho.

As amostras obtidas da extração de $10\mu\text{g}$ de Mo(VI) com 2,0 ml de acetato, após adição do reagente, completou-se o volume de 10 ml com diversos solventes. Os valores apresentados na tabela 8 foram medidos no comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção.

TABELA 8

Efeito da variação do solvente
sobre a reação colorimétrica.

Extração de 10 μ g Mo(VI)

Solvente	10 μ g Mo(VI)	
	A	λ max nm
acetato n-butila	0,406	504
álcool etílico	0,443	506
Metil isobutil cetona	0,437	504
Benzeno	0,250	514
Acetona	0,344	502
Eter etílico	0,331	504
Dioxano	0,397	500
Etilenoglicol	descoramento intenso	
clorofórmio	emulsão	
tetracloreto de carbono	emulsão	

Resultou que os melhores valores foram obtidos quando se utilizou álcool etílico ou metil-isobutil-cetona, confirmando a suposição anterior de que o acetato de n-butila por si descolore tenuamente o complexo. Ainda se depreendeu desses resultados um ligeiro deslocamento do máximo de absorção de 504 nm para 506 nm, quando se usou 2,0 ml de acetato e se completou com álcool etílico.

Este fato, aparentemente irrelevante, ofereceu entretanto a possibilidade de se trabalhar num comprimento de onda mais favorável uma vez que a amostra de referência (contendo apenas o reagente) passou a absorver bem

menos neste comprimento de onda; isto pode ser observado pelos dados a seguir em que a mesma foi determinada contra o solvente.

λ (nm)	A
502	1,155
504	0,963
506	0,762

Estabeleceu-se como norma utilizar 2,0 ml de acetato de n-butila ao invés de 3,0 ml, aumentando assim a relação entre álcool e solvente.

A tabela 9 indica que se obtém melhor resultado quando se faz 3 extrações com (1+0,5+0,5) ml de solvente no lugar de 2 extrações com (1+1) ml; na tabela 10 observa-se a reprodutividade das medidas espectrofotométricas para duas concentrações.

TABELA 9

Efeito do número de extrações
para 2 ml do solvente

Nº extrações 2 ml solvente	A (506nm)	
	10µg	20µg
1+1	0,439	0,870
1+0,5+0,5	0,447	0,884

TABELA 10

Reprodutividade das determinações

A(506nm)	
10µg	20µg
0,449	0,896
0,438	0,889
0,442	0,896
0,437	0,876
0,447	0,882

6) EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO - REVERSÃO À FASE AQUOSA

Apesar de ser ter verificado, pela determinação do coeficiente de extração (pg 34), a possibilidade de separar o Mo(VI) do meio aquoso, considerou-se de interesse fazer um estudo da reversão à fase aquosa, seguida de

reextração e determinação espectrofotométrica uma vez já estabelecidas as condições de reprodutividade.

Verificou-se que tanto a reversão à fase aquosa quanto a reextração são perfeitamente quantitativas (tabela 11). Os valores ligeiramente inferiores que se obtêm com a reversão devem ser atribuídos às pequenas perdas ocorridas durante as tres etapas de extração que se efetuam com várias operações.

TABELA 11

Estudo da reversão à fase aquosa seguida de nova extração e determinação espectrofotométrica

	A (506nm)		
	5µg	10µg	20µg
sem reversão	0,225	0,447	0,882
com reversão	0,221	0,422	0,833

Procedimento: Os extratos orgânicos de tres amostras de diferentes concentrações foram recebidos em 0,5 ml de solução 0,2M em KOH. Agitou-se, centrifugou-se, e após separar o solvente, o mesmo foi rejeitado. Seguiu-se esse andamento para as três etapas da extração, recebendo-se os extratos sôbre a mesma solução de KOH. Às soluções aquosas restantes, adicionou-se 0,5 ml de HCl concentrado e se procedeu à extração e determinação espectrofotométrica como já indicado.

7) ESTABILIDADE DA COR

As soluções mostraram-se muito estáveis com relação ao poder de absorção. Obtiveram-se medidas perfeitamente reprodutíveis após 24 horas, mesmo quando expostas à luz comum. (tabela 12).

Constatou-se, de maneira geral que, amostras guardadas ao abrigo da luz retinham seu poder de absorção por várias semanas. A ligeira queda na absorção que se observou depois de muito tempo atribuiu-se à formação de peróxidos no solvente que, lentamente, reagem com fenilfluorona.

TABELA 12

Influência do tempo nas medidas
espectrofotométricas

Tempo	A(506nm)		
	5µg	10µg	20µg
5'	0,225	0,447	0,882
10'	0,224	0,445	0,884
30'	0,224	0,445	0,883
1 hora	0,226	0,441	0,883
6 horas	0,225	0,441	0,880
12 horas	0,223	0,442	0,878
24 horas	0,223	0,443	0,880

8) PROPORCIONALIDADE DOS VALORES - LEI DE BEER.

O sistema mostrou obedecer a lei de Lambert-Beer para o intervalo de concentração de 0,10 a 2,5 μ g de Mo/ml na diluição final - figura 6.

9) REGIÃO DE CONCENTRAÇÃO FAVORÁVEL GRÁFICO DE RINGBOM.

Com os valores da tabela 13 construiu-se o gráfico segundo Ringbom⁽⁶³⁾ para verificar a região mais favorável de determinação; está compreendida entre 0,45 e 1,8 μ gMo/ml - figura 7.

FIGURA 6

Proporcionalidade dos valores -
Verificação da Lei de Lambert-Beer
 $\lambda = 506 \text{ nm}$

FIGURA 7

Região favorável de determinação
Gráfico de Ringbom
 $\lambda = 506 \text{ nm}$

TABELA 13

Proporcionalidade dos valores

Mo μg/ml	(1-T) %	A 506 nm
0,10	9,2	0,042
0,20	18,7	0,090
0,30	26,2	0,132
0,50	40,6	0,226
0,70	51,0	0,310
1,00	63,6	0,439
1,5	78,4	0,665
2,0	86,7	0,863
2,5	92,0	1,097

10) PRECISÃO DO MÉTODO

Foram feitas duas séries de determinações in dependentes para se avaliar a precisão do método. Os resultados estão reunidos na tabela 14.

TABELA 14

Precisão do método

Extração de 5µg de Mo A(506nm)			
0,222	0,221	0,211	0,222
0,219	0,218	0,208	0,215
0,212	0,215	0,215	0,210
0,209	0,215	0,213	0,212
0,218	0,214	0,221	0,214

Média: 0,215

Desvio Médio: 0,0034

Estimativa do desvio Padrão(s): 0,0045

L.C(0,95) = 0,0021

Extração de 10µg de Mo A(506nm)			
0,429	0,443	0,427	0,444
0,444	0,437	0,430	0,442
0,426	0,434	0,432	0,439
0,429	0,438	0,449	0,437
0,446	0,443	0,446	0,434

Média: 0,437

Desvio Médio: 0,0059

Estimativa do desvio Padrão(s): 0,0069

L.C(0,95) = 0,0033

Fazendo-se a conversão da média e dos correspondentes limites de confiança (95%)⁽⁶⁶⁾ em termos de microgramas de molibdênio encontrados na amostra, obteve-se o valor de $5,00 \pm 0,05 \mu\text{g}$ e $10,00 \pm 0,08 \mu\text{g}$ de Mo.

11) ABSORTIVIDADE MOLAR

A absortividade molar do complexo calculado a partir do gráfico da figura 6 representativo da lei de Lambert-Beer correspondeu ao valor de 42.122.

12) PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Soluções e reagentes

– Solução de fenilfluorona: dissolver 0,050g de fenilfluorona, em banho maria a 70°C, em 200 ml de álcool etílico contendo 12,5 ml de ácido sulfúrico 1:6. Deixar esfriar e levar o volume a 250 ml com álcool etílico.

– Ácido clorídrico concentrado p.a.

– Acetado de n-butila isento de peróxidos.

– Álcool etílico isento de aldeído.

Pipetar em um tubo de extração uma alíquota de 0,5 ml de amostra contendo de 1,0 a 2,5 µg de Mo(VI) e adicionar 0,5 ml de HCl concentrado (12N). Após agitar ligeiramente a solução e esperar alguns segundos adicionar 1,0 ml de acetato de n-butila. Agitar durante vinte segundos, aproximadamente e centrifugar. Transferir a camada orgânica para um balão volumétrico de 10,0 ml com o auxílio de uma pipeta de extração. Adicionar novamente 0,5 ml do

solvente à solução aquosa remanescente da passagem anterior. Agitar por alguns segundos e centrifugar, separando a fase orgânica e transferindo-a ao balão volumétrico. Esta passagem é repetida ainda uma vez.

Aos extratos, reunidos no balão volumétrico, adicionar 2,0 ml da solução do reagente e completar o volume com álcool etílico. Fazer a medida espectrofotométrica em 506 nm contra um branco obtido pelo mesmo procedimento. Utilizar a curva padrão da página 53.

13) ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

13a) Estudo geral

Os trabalhos de Cluley⁽⁴¹⁾, Schneider e Sandell⁽⁵⁹⁾, Luke e Campbell⁽⁵²⁾ indicaram que reagem com a fenilfluorona em meio aquoso os íons dos seguintes elementos: gálio(III), titânio(IV), estanho(II e IV), arsênio(III e V), antimônio(III), bismuto(III), molibdênio(VI), ferro(III), Zircônio(IV), níobio(V), tântalo(V), Vanádio(V), germânio(III) e tungstênio(VI). Aníons oxidantes fortes, como permanganato e cromato também interferem no método por destruírem o reagente.

Cluley⁽⁴¹⁾ relaciona os seguintes íons como não interferentes na determinação do germânio por não reagirem com fenilfluorona: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Cu^{+2} , Ag^+ , Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , $\text{Hg}^{(\text{II})}$, Al^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , $\text{Fe}^{(\text{II})}$, Co^{+2} , Ni^{+2} , BO_3^{-3} , PO_3^{-3} e Cl^- .

Majundar e Savariar^(46,48), estudaram outro derivado da fluorona - 9 metil, 2-3-7 trihidróxi- 6 fluoro na como reagente analítico para determinação de Mo(VI) e Ti(IV) e mostraram que, além daqueles íons, constituem interferência em seus métodos, os seguintes íons, mesmo quando presentes na solução em baixos teores: F^- , PO_3^{-3} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, Al^{+3} e UO_2^{+2} .

Por outro lado, Lília Sant'Agostino⁽⁵⁷⁾, na elaboração do método de determinação do germânio com fenilfluorona em meio orgânico, após extração com metil-isobutil-cetona de soluções fortemente ácidas (7,5N HCl), verificou que íons de gálio(III), estanho(IV), Arsênio(III e V), bismuto(III), tântalo(V) e titânio (IV) não constituíam interferências nas determinações ou por não reagirem com fenilfluorona em meio orgânico ou por não serem extraídos nas condições do método.

A fim de verificar a influência desses íons na determinação do Mo(VI) pelo método estabelecido neste trabalho, foram adicionados à solução aquosa os íons extraños na quantidade cem vezes superior ao molibdênio presente. Somente no caso dos íons de titânio e tântalo usou-se teores menores devido à dificuldade de se preparar soluções mais concentradas. Para cada elemento foram feitas duas ou mais determinações independentes.

Uma vez que este método utiliza a reação em meio orgânico após extração com acetato de n-butila, vários íons que reagem com a fenilfluorona em meio aquoso, por não serem extraídos nas condições do método, passam a não interferir na determinação.

Agrupou-se na tabela 15 os resultados obtidos da extração de soluções contendo 10µg de Mo e 1000 µg dos íons que constituíram interferências e na tabela 16 reuniu-se os íons que não interferiram nas determinações.

As provas foram executadas segundo o procedimento normal, partindo-se sempre de 1,0 ml de fase aquosa.

O exame dos valores obtidos na tabela 15 mostram que, com excessão do níobio(V) e do oxalato, as interferências provocam um aumento da absorbância das soluções, indicando com isso que os elementos são coextraídos com o Mo(VI).

Por outro lado, o níobio(V), quando adicionado na forma de niobato(NbO_3^-) provoca uma queda na absorbância da solução final. Pôde-se constatar das experiências executadas que isto se deve ao fato de que o elemento, quando presente na quantidade de 1000 μg , precipita o HNbO_3 ao se adicionar o ácido clorídrico, provocando coprecipitação do Mo(VI). Quando se tem o Nb(V), na quantidade de 500 μg , verificou-se em várias determinações que o mesmo passa a não interferir no método como se vê na tabela 16.

O oxalato, sendo parcialmente extraído afeta o reagente, descorando as soluções.

As interferências do Sn(IV), Sb(III), Ge(III) e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ devem ser eliminadas por um tratamento prévio da amostra antes da execução do método. As outras interferências são eliminadas ao se fazer uma modificação simples no procedimento usual, como é visto a seguir.

A interferência devida ao tungstênio(VI) é estudada no capítulo seguinte.

TABELA 15

Determinação de Mo(VI) na presença de outros íons: Interferências

Íons Presentes μg	Mo(VI) Presente μg	A (506 nm)	
	10,0	0,440	0,440
1000 Ge(III)	10,0	> 1	> 1
1000 Fe(III)	10,0	> 1	> 1
1000 VO_3^-	10,0	0,818	0,830
1000 Sn(IV)	10,0	> 1	> 1
1000 Sb(III)	10,0	> 1	> 1
1000 WO_4^{2-}	10,0	> 1	> 1
1000 NbO_3^-	10,0	0,355	0,380
1000 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10,0	0,389	0,379

TABELA 16

Determinação de Mo(VI) na presença de
outros íons

Íons Presentes µg	Mo(VI) Presente µg	Mo(VI) encontrado µg		
	10,0		10,0	10,0
1000 F ⁻	10,0		9,83	9,85
1000 HPO ₄ ⁻²	10,0		10,1	10,2
1000 NO ₃ ⁻	10,0		9,85	9,80
1000 SO ₄ ⁻²	10,0		10,0	10,0
1000 ClO ₄ ⁻	10,0		10,1	10,1
1000 UO ₄ ⁻²	10,0		10,0	10,0
1000 AsO ₃ ⁻³	10,0	9,90	10,0	10,0
1000 AsO ₄ ⁻³	10,0	10,0	10,0	10,1
1000 Bi ⁺³	10,0	10,3	10,1	10,2
1000 Zr ⁺⁴	10,0	9,85	9,95	10,0
1000 Ga ⁺³	10,0	10,0	9,93	10,2
1000 Al ⁺³	10,0	10,0	10,1	9,79
200 Ti(IV)	10,0	10,2	10,2	10,1
200 Ta(V)	10,0	10,1	10,2	10,3
500 NbO ₃ ⁻	10,0	9,83	9,92	10,1
ReO ₄ ⁻	10,0		9,82	10,2
acetato	10,0		10,0	10,0
tartarato	10,0		10,1	10,2
citrato	10,0		10,0	10,3

13b) Eliminação das Interferências de Fe(III) e V(V)

Os clorocomplexos de Fe(III) e V(V) que se formam pela adição de ácido clorídrico são extraídos em eter isopropílico e outros solventes oxigenados⁽⁵⁸⁾. O mesmo se verificou na extração com acetato de n-butila. Primeiramente pensou-se em eliminar a interferência do Fe(III) por sua separação prévia na forma de hidróxido utilizando tanto hidróxido de sódio quanto carbonato de sódio. Entretanto, além de se obter um volume final muito grande ocorreu coprecipitação do molibdênio não oferecendo o resultado esperado. Ainda procurou-se complexar o ferro(III) experimentando para isso o fluoreto, uma vez que Boch e Herrmann⁽⁶⁴⁾ indicaram baixa extração com eter etílico do composto formado. Entretanto, ou devido ao fato de se adicionar ácido clorídrico ou porque se utiliza acetato de n-butila, também ocorreu extração do ferro(III) num teor relativamente elevado. Ainda tentando utilizar o fluoreto como complexante pensou-se em, após extração do clorocomplexo, adicionar pequeno teor de fluoreto ao balão volumétrico antes da adição do reagente. Os resultados não foram satisfatórios uma vez que a solução aquosa do fluoreto afetou a estabilidade da solução final.

Finalmente, solucionou-se o problema optando pela redução do Ferro(III) a Ferro(II). Utilizou-se para isso o ácido ascórbico.

Por outro lado a mesma solução foi utilizada para reduzir o Vanádio(V) a Vanádio(IV). A literatura indica⁽⁶⁵⁾ que redutores como H_2S , SO_2 , $H_2C_2O_4$, $FeSO_4$ e mesmo álcool etílico reduzem o Vanádio(V) a sais de Vanádio(IV) sendo a reação mais rápida a quente. Entretanto, o ácido ascórbico também produz a reação, imediatamente, dando à solução coloração azul indicativa do Vanádio (IV).

Procedimento: Ao tubo de extração contendo molibdênio(VI) e ferro (III) ou Vanádio(V) adiciona-se 0,1 ml (2 gotas) de ácido ascórbico 10%. Aquece-se ligeiramente a solução, resfria-se à temperatura ambiente e adiciona-se 0,5 ml de ácido clorídrico concentrado procedendo à extração normal com acetato de n-butila. Na tabela 17 acham-se alguns resultados obtidos segundo este andamento.

TABELA 17

Determinação de Mo(VI) na presença de
Fe(III) e V(V)

Íons presentes µg	Mo(VI) presente µg	Mo(VI) encontrado µg		
1000 Fe(III)	10,0	10,2	10,1	
1000 V(V)	10,0	10,0	10,0	
1000 Fe(III)	10,0	10,3	10,1	10,2
1000 V(V)				
2000 Fe(III)	10,0	10,3	10,3	10,2
2000 V(V)				

IV - ESTUDO DA SEPARAÇÃO MOLIBDÊNIO-TUNGSTÊNIO

1) CONSIDERAÇÕES GERAIS

Como se pôde constatar na parte introdutória desta tese, é da maior relevância o problema da separação molibdênio-tungstênio, especialmente do ponto de vista analítico, em que se procura determinar um dos elementos na presença de teores elevados do outro. Entretanto, apesar de ser grande o número de trabalhos relacionados com a determinação desses elementos são raros aqueles que chegam a solucionar satisfatoriamente o problema.

Neste sentido verificou-se que a extração de quelatos de molibdênio e tungstênio de soluções aquosas por meio de solventes orgânicos tem-se constituído num meio amplamente utilizado para este fim⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾. No entanto, com respeito à extração desses elementos de sistemas "oxônio" ou na forma de pares iônicos, apesar da questão ter sido abordada sob diferentes aspectos foi possível constatar certa carência de informações sistemáticas.

Assim, alguns pesquisadores se preocuparam em estudar a extractibilidade do molibdênio esclarecendo a natureza dos compostos extraíveis e os mecanismos de extração, sendo poucos os trabalhos de mesmo tipo como o tungstênio.

Busev e colaboradores^(61,71,72) estudaram a extração do Mo(VI) de soluções clorídricas com solventes oxigenados objetivando esclarecer a composição das espécies e a natureza da fase orgânica. Neilidow e Diamond⁽⁶⁰⁾ determinaram a razão de distribuição do Mo(VI) em soluções ácidas entre vários solventes. Verificaram a influência de alguns fatores sobre a extratibilidade como temperatura, concentração dos ácidos e do elemento e ainda discutiram as possíveis fórmulas dos compostos extraídos. Golinsky⁽⁷³⁾ estudou a extratibilidade do Mo(VI) com tri-n-octilamina em função do tempo de contato da solução com o solvente, pH e força iônica. Von K. Arend⁽⁶²⁾ estabeleceu a composição das espécies extraídas de Cr(III), Mo(VI), W(VI) e V(V) com fosfato de trin-butila de meio clorídrico.

Outros autores abordaram o problema do ponto de vista analítico encontrando condições de extração do mo libdênio de outros elementos pela escolha adequada do solvente e do condicionamento do meio aquoso^(38,16,75-77). Entretanto, com relação a estes trabalhos, apenas alguns pesquisadores solucionaram satisfatoriamente o problema da se paração. Mc.Kaverny e Freiser⁽¹⁸⁾ utilizaram acetilacetona como complexante e solvente ao mesmo tempo na extração do molibdênio de soluções 6N em H_2SO_4 separando-o do tungstênio, Nazarenko e Shustova^(78,79) utilizaram ácido dietilcarbâmico e ácido dietilditiocarbâmico com a mesma finalidade e Kiss e Hegedus⁽⁸⁰⁾ extraíram molibdênio em condições específicas com fosfato de tri-n-butila.

A ausência de uma sistemática nestes trabalhos de separação fez que se propusesse investigar a extratibilidade desses elementos em dois sistemas diferentes de extração. De um lado, empreendeu-se um estudo visando a utilização de sais de fosfônio, que têm sido estudados de maneira ampla e sistemática em nosso laboratório; de outro propôs-se aprofundar o estudo no sistema "oxônio", visando em ambos os casos uma extração seletiva.

A extratibilidade de sais de fosfônio de halogênio e pseudo-halogeno complexos de íons metálicos tem evidenciado que o comportamento desses compostos, em relação a diferentes tipos de solventes orgânicos, pode depender não só da natureza do complexante e do íon metálico, mas também e, as vezes acentuadamente, de variações na estrutura do íon fosfônio. Em alguns casos, tais variações puderam proporcionar seletividade muito elevada, permitindo que se realizassem separações de interesse analítico (81-84). Levi (85) e Senise (86) mostraram que o aumento da cadeia alquílica do íon $\{(C_6H_5)_3PR\}^+$ pode ter acentuado efeito sobre a extratibilidade. Tais observações levaram a que se sintetizassem dois isômeros na série dos compostos do tipo $\{(C_6H_5)_3P(C_4H_{10})\}^+$ e se fizesse um estudo da extratibilidade do molibdênio(VI) e tungstênio(VI) com esses sais uma vez que os mesmos ainda não foram experimentados com os referidos elementos.

2) ESTUDO DA EXTRATIBILIDADE DO Mo(VI) E W(VI) COM OS SAIS DE FOSFÔNIO:

BROMETO DE TRIFENIL N-BUTILFOSFÔNIO

BROMETO DE TRIFENIL ISO-BUTILFOSFÔNIO

Fez-se amplo estudo sistemático com estes sais objetivando verificar a extratibilidade do Mo(VI) e W(VI) em diferentes solventes. Procurou-se observar a influência da acidez sobre a extração uma vez que este fator constituiu-se de enorme importância nos ensaios feitos anteriormente.

Em todos os testes procurou-se extrair 10µg do elemento na presença de 0,05 ml de solução aquosa 1% do brometo de trifenil n-butilfosfônio e brometo de trifenil iso-butilfosfônio, em tres valores distintos de acidez - aproximadamente 3, 5 e 7N em HCl.

O estudo foi acompanhado, em cada caso, de extrações feitas com o respeito solvente, nas mesmas condições experimentais, mas na ausência do sal de fosfônio. Fez-se sempre uma única extração, mantendo igual proporção entre as fases. A fase orgânica, após extração, foi transferida para outro tubo ao qual se adicionou a fenilfluorona em solução alcoólica 0,02%. Os resultados, avaliados pela comparação visual das soluções finais tratadas com o reagente colorimétrico são apresentados nas tabelas 18 e 19.

O exame destes resultados mostrou que as soluções que continham os sais de fosfônio se comportaram praticamente do mesmo modo que as soluções que não os continham, para quase todos os solventes testados. Entretanto, fenetol e anisol observaram-se diferenças marcantes entre a extratibilidade do Mo(VI) e do W(VI), surpreendentemente para os dois sais experimentados.

Em vista destes resultados passou-se a estudar a viabilidade de uma separação utilizando-se os sais com os referidos solventes.

Entretanto, apesar das diferenças qualitativas observadas, quando se passou ao estudo quantitativo em que se investigou exaustivamente a influência de vários fatores sobre o sistema, não foi possível chegar a qualquer condição que permitisse uma separação efetiva.

Passou-se assim a estudar a extratibilidade desses elementos, no sistema "oxônio", como será visto a seguir.

TABELA 18

Extratibilidade em solventes orgânicos de Mo(VI) e W(VI) em soluções aquosas contendo ácido clorídrico e brometo de trifenil isobutil fosfônio. Reação em meio orgânico com fenilfluorona

Solvente	HCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
acetato de n-butila	3	++	+	0	0
	5	++	++	0	0
	7	+++	+++	+	+
acetato de isopropila	3	+	+	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	++	+	+	+
acetato de n-propila	3	++	++	0	0
	5	++	++	0	0
	7	+	+	+	+
acetato de n-amila	3	0	+	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	++	++	+	+
acetato de isoamila	3	++	++	0	0
	5	++	+++	0	0
	7	+	+	+	+
acetato de benzila	3	/	/	/	/
	5	++	++	0	0
	7	++	++	+	+
cloro acetato de etila	3	/	/	/	/
	5	/	/	/	/
	7	+	+	0	0
acetato de isobutila	3	+	+	0	0
	5	++	+++	0	0
	7	++	+++	0	0
di-n-amil cetona	3	+++	+++	+	0
	5	++	++	0	0
	7	++	++	0	0
metil iso-amil cetona	3	+	+	+	+
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/

Continuação da TABELA 18

Solvente	NCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
di-n-propil cetona	3	+++	++	+	+
	5	++	+++	+	+
	7	+++	+++	+	+
metil n-amil cetona	3	+++	+++	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	++	++	+	+
metil heptil cetona	3	+++	++	0	0
	5	++	++	0	0
	7	+++	+++	+	+
metil nonil cetona	3	+	+	0	0
	5	++	+++	0	0
	7	+++	+++	+	+
etil isoamil cetona	3	+++	+	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	+++	+++	+	+
metil n-hexil cetona	3	+	+	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	++	++	+	+
etil n-butil cetona	3	+++	++	0	0
	5	++	++	0	0
	7	++	++	+	+
metil isopropil cetona	3	+++	+++	0	0
	5	++	++	+	+
	7	+	+	+	+
ciclohexanona	3	0	0	0	0
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
2-butil ciclohexanona	3	++	++	0	0
	5	+++	+++	0	0
	7	++	++	+	+
2-metil ciclohexanona-1	3	+++	+++	0	0
	5	++	++	+	+
	7	+	+	++	++

Continuação da TABELA 18

Solvente	NCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
4-metil ciclohexanona	3	++	++	+	+
	5	++	++	+	+
	7	0	0	+	+
3-metil ciclohexanona	3	+++	++	+	+
	5	++	++	++	++
	7	0	0	++	++
2-propil ciclohexanona	3	+++	+++	0	0
	5	+++	++	+	+
	7	++	++	++	++
n-octanol	3	+++	+++	+	+
	5	++	++	+	+
	7	0	0	+	+
n-heptanol	3	+++	+++	+	+
	5	+	+	+	+
	7	0	0	+	+
álcool isoamílico	3	++	++	+	+
	5	+	+	+	+
	7	0	0	0	0
álcool amílico	3	++	++	+	+
	5	+	+	+	+
	7	0	0	0	0
álcool iso- butílico	3	++	++	+	+
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
álcool ter- butílico	3	/	/	/	/
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
ciclohexanona	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	/	/	/	/
2-metil ciclohexanona	3	+++	+++	+	+
	5	++	++	+	+
	7	/	/	/	/

Continuação da TABELA 18

Solvente	NCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
dibenzil eter	3	/	/	/	/
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
anisol	3	0	0	0	0
	5	+++	0	+	0
	7	+++	0	+	0
fenetol	3	0	0	0	0
	5	++	0	0	0
	7	+++	0	0	0
benzeno	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0
tolueno	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0
fosfato de tri-n-butila	3	+++	+++	+	+
	5	0	0	+	+
	7	0	0	0	0

convenções:

- P⁺ = soluções contendo o fosfônio
 0 = extração nula
 + = extração de traços
 ++ = extração regular
 +++ = extração boa
 / = ocorreu miscibilidade das fases.

TABELA 19

Extratibilidade em solventes orgânicos de Mo(VI) e W(VI) em soluções aquosas contendo ácido clorídrico e brometo de trifenil n-butil fosfônio. Reação em meio orgânico com fenilfluorona.

Solvente	HCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
acetato de n-butila	3	++	+	0	0
	5	++	++	+	+
	7	++	++	+	+
acetato de iso- propila	3	+	+	0	0
	5	++	++	0	0
	7	++	++	+	+
acetato de n-propila	3	++	++	0	0
	5	++	++	0	0
	7	+	+	+	+
acetato de isoamila	3	++	++	0	0
	5	+	+	0	0
	7	+	+	+	+
acetato de n-amila	3	+	+	0	0
	5	+	+	0	0
	7	++	++	0	0
metil n- hexilcetona	3	+++	+++	0	0
	5	++	+++	0	0
	7	++	++	++	++
metil iso- propil cetona	3	+++	+++	0	0
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
metil n- amil cetona	3	+	+	0	0
	5	++	++	+	+
	7	++	++	+	+
metil iso- amil cetona	3	+	+	0	0
	5	+	+	0	0
	7	+	+	+	+

Continuação da TABELA 19

Solvente	NCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
di-n-propil cetona	3	+++	+++	+	+
	5	+++	+++	+	+
	7	+++	+++	+	+
ciclohexanol	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	/	/	/	/
2-metil ciclohexanol	3	++	++	0	0
	5	+	+	0	0
	7	+	+	+	+
ciclohexanona	3	0	0	0	0
	5	+	+	+	+
	7	/	/	/	/
2-metil ciclohexanona	3	+++	+++	0	0
	5	++	++	+	+
	7	+	+	+	+
álcool n-butílico	3	/	/	/	/
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
álcool iso-butílico	3	+	+	+	+
	5	/	/	/	/
	7	/	/	/	/
álcool amílico	3	++	++	+	+
	5	+	+	+	+
	7	+	+	+	+
álcool iso-amílico	3	++	++	0	0
	5	+	+	+	+
	7	0	0	0	0
metil iso-butil carbinol	3	+++	++	0	0
	5	++	++	0	0
	7	+	+	+	+
benzeno	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0

Continuação da TABELA 19

Solvente	HCl N	Mo (P ⁺)	Mo	W (P ⁺)	W
tolueno	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0
clorofórmio	3	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0
anizol	3	0	0	0	0
	5	++	0	0	0
	7	+++	0	0	0
fenetol	3	0	0	0	0
	5	+	0	0	0
	7	++	0	0	0
fosfato de tri-n-butila	3	++	++	+	+
	5	0	0	0	0
	7	0	0	0	0

convenções: P⁺ = soluções contendo fosfônio
 0 = extração nula
 + = extração de traços
 ++ = extração regular
 +++ = extração boa
 / = ocorreu miscibilidade das fases.

Nota da BCQ: No impresso não consta a página 78

3) ESTUDO DA EXTRATIBILIDADE DO Mo(VI) e W(VI) NO SISTEMA CLORÍDRICO E SULFÚRICO.

Na parte preliminar deste trabalho (cap. II) deu-se início à investigação do comportamento do tungstênio quando da extração do molibdênio de soluções clorídricas. Prossegue-se aqui, estudando a influência, sobre a extratibilidade, de íons cloreto, ainda no sistema clorídrico, quer pela variação na concentração de cloreto de sódio, quer pela variação na concentração do ácido. Os melhores resultados foram obtidos com soluções 4N em HCl e 4N em cloreto de sódio, condição esta em que a solução alcança saturação com relação ao cloreto de sódio.

Nestes ensaios utilizou-se a fenilfluorona como reagente colorimétrico em meio orgânico e procedeu-se a uma única extração mantendo a proporção 1:1 entre as duas fases. Na tabela 20 acham-se reunidos os resultados obtidos com vários solventes.

TABELA 20

Extratibilidade de Mo(VI) e W(VI) de soluções 4N em HCl e 4N em NaCl com diversos solventes.

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica

Solvente	A (504 nm)			
	25µg Mo presente	25µg W presente	50µg W presente	250µg W presente
acetato n-butila	1,301	0,007	0,036	0,089
acetato iso-amila	1,222	0,013	0,059	0,155
acetato iso-butila	1,222	0,013	0,025	0,051
etil n-butil cetona	1,125	0,000	0,034	0,143
acetato n-amila	1,071	0,000	0,089	0,108

Observa-se que o tungstênio, mesmo na proporção de duas vezes em relação o teor de molibdênio também é extraído.

Com o objetivo de encontrar condições nas quais a extratibilidade do Mo(VI) fosse a maior possível e a do tungstênio praticamente nula, inclusive para teor cem vezes superior ao molibdênio, fez-se nova série de ensaios nos quais o ácido clorídrico foi substituído pelo ácido sulfúrico num amplo estudo em que se variou as concentrações do ácido e do íon cloreto. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou solução 6N em H_2SO_4 e saturada em cloreto de sódio. Verificou-se nestes ensaios que os íons cloreto tinham grande influência sobre a extratibilidade do Mo(VI). Assim, substituiu-se o cloreto de sô

dio inicialmente por cloreto de lítio e depois por brometo de sódio pois ambos apresentam maior solubilidade. Na tabela 21 acham-se reunidos os resultados correspondentes às condições mais favoráveis alcançadas com os diferentes eletrólitos.

TABELA 21

Extratibilidade de Mo(VI) e W(VI) de soluções sulfúricas na presença de diversos eletrólitos.

1 ml fase aquosa: 1 ml fase orgânica

meio aquoso	A (504 nm)			
	25µg Mo presente	25µg W presente	50µg W presente	250µg W presente
H ₂ SO ₄ 6N NaCl Sat	1,097	0,007	0,020	0,046
H ₂ SO ₄ 0,5N LiCl 8N	1,347	0,004	0,137	-----
H ₂ SO ₄ 0,5N NaBr sat	0,432	0,000	0,000	0,004

Quando se procedeu à extração a partir de soluções saturadas em brometo de sódio e 0,5N em H₂SO₄ observou-se que o W(VI) não foi extraído embora o Mo(VI) apresentasse valor mais baixo em absorbância. Este resultado sugeriu um aprofundamento na pesquisa no sentido de verificar se aquelas condições levavam à uma extração quantitativa e seletiva do molibdênio.

Para tanto, procurou-se extrair a espécie da solução mediante tres extrações consecutivas (1+1+1 ml de acetato de n-butila) e para diferentes concentrações de molibdato. Os resultados obtidos mostraram que embora a extração fosse proporcional à concentração das espécie extraída não era rigorosamente quantitativa.

Em continuidade a este estudo procurou-se explorar outros fatores que poderiam influir sobre a extração. Assim, observou-se a extratibilidade dos dois elementos nos sistemas clorídrico e sulfúrico em misturas de solventes oxigenados com não polares em diferentes proporções como benzeno e tolueno. Verificou-se nestes ensaios a diminuição da extratibilidade de maneira acentuada.

4) INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO NA EXTRATIBILIDADE DO Mo(VI) E W(VI).

Voltando à extração do molibdênio nas condições estabelecidas pelo método analítico, ou seja, a partir de soluções 6N em ácido clorídrico com acetato de n-butila, procurou-se verificar a influência de complexantes como tartarato, oxalato e citrato. A presença de tartarato não influenciou praticamente no comportamento dos dois elementos. O oxalato, como já visto anteriormente, sendo extraído em baixo teor alterou a cor do reagente. Entretanto, o

ácido cítrico afetou a extração dos dois elementos e, mais acentuadamente a do tungstênio. Isto levou à idéia de estudá-lo mais pormenorizadamente.

Aliás, alguns pesquisadores já utilizaram com êxito o ácido cítrico e o ácido oxálico como complexantes para o tungstênio em meio aquoso em determinações colorimétricas do molibdênio nas quais o primeiro constituía interferência.

Em 1943 Grimaldi e Wells⁽⁶⁾ utilizaram citrato de amônio com essa finalidade na determinações do molibdênio pelo método do tiocianato. Lazarev⁽⁸⁾ utilizou tanto oxalato como citrato para aperfeiçoar o mesmo método. Na clássica determinação do molibdênio com ditioi desenvolvida por Brickford e colaboradores⁽²⁰⁾ usou-se ácido cítrico para evitar a reação do tungstênio com o complexante. O mesmo foi utilizado por Anokhina e Agrinskaya⁽⁸⁷⁾. Nos trabalhos de Shustova⁽⁷⁹⁾ e Bankowskis e colaboradores⁽³⁵⁾ são utilizados respectivamente ácido cítrico e oxálico afim de manter o tungstênio em solução enquanto os complexos de molibdênio com dietilditiocarbamato e tioxina, respectivamente, são extraídos por meio de solventes.

Assim, iniciou-se os estudos verificando o efeito da concentração do ácido cítrico sobre a extratibilidade dos dois elementos. Verificou-se que existe um limite de concentração do ácido (quando se adiciona 0,05 ml de solução 10% ao tubo de extração) acima do qual a extratibi

dade de 10 μ g do molibdênio é prejudicada. E, nestas condições a de 100 μ g do tungstênio diminui sem ser totalmente impedida. Em vista disso, pensou-se em verificar a possibilidade de separação dos elementos através de extração, reversão à fase aquosa e posterior reextração nas mesmas condições, adicionando-se, nas duas etapas de extração, o ácido cítrico na quantidade permitida. Como já foi visto anteriormente (pg 49) a reversão leva a uma recuperação ótima do molibdênio na extração subsequente.

Realmente, utilizando-se este procedimento foi possível determinar o Mo(VI) na presença de 100 μ g de W(VI). Procurou-se aumentar o limite de tolerância para 200 μ g de W(VI), entretanto o mesmo passa a ser extraído na segunda passagem da reversão. Alguns resultados estão reunidas na tabela 22.

TABELA 22

Determinação de Mo(VI) na presença de W(VI)
Extração de soluções contendo ácido cítrico
Método da reversão

Mo(VI) presente μ g	W(VI) adicionado μ g	Mo(VI) encontrado μ g
0,5	100	4,82
10,0	100	9,80
15,0	100	14,7

Procedimento: Ao tubo de extração contendo 0,5 ml da amostra adiciona-se 0,05 ml de solução 10% em ácido cítrico e 0,5 ml de ácido clorídrico concentrado. Procede-se à extração e reversão à fase aquosa nas condições já indicadas na pg. 49 . Antes da extração subsequente, adiciona-se novamente 0,05 ml de solução 10% do ácido cítrico e 0,5 ml de ácido clorídrico concentrado. Extrai-se e determina-se o molibdênio seguindo o andamento normal.

5) INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO NAS REAÇÕES DE Mo(VI) E W(VI) COM FENILFLUORONA EM MEIO ORGÂNICO.

Insistindo na idéia de aproveitar ácido cítrico que, pelo exame dos trabalhos anteriormente referidos, parece complexar mais fortemente com o W(VI) do que com o Mo(VI) em meio aquoso, pensou-se em inibir sua reação com a fenilfluorona em meio orgânico, pela adição do ácido.

Assim, iniciou-se um pequeno estudo qualitativo adicionando-se aos extratos orgânicos quantidades variáveis de ácido cítrico em solução alcoólica após a adição do reagente. O ácido cítrico não alterou a cor do reagente nem da solução contendo o complexo de molibdênio. Entretanto, as amostras obtidas da extração deste elemento na presença de 10 vezes o teor em tungstênio, mostraram,

surpreendentemente, um descoramento pronunciado da solução. Este fato conduziu ao estudo quantitativo do fenômeno.

6) DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO NA PRESENÇA DE TUNGSTÊNIO EM MEIO ORGÂNICO CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO.

Procedeu-se a duas séries de extrações para duas concentrações diferentes de molibdênio, adicionando aos balões volumétricos contendo os extratos orgânicos, volumes variáveis de ácido cítrico em solução alcoólica 1%. Acrescentou-se em seguida o reagente e completou-se o volume com álcool absoluto. (tabela 23). Em outros ensaios extraiu-se o molibdênio de soluções contendo tungstênio e observou-se o efeito da adição do ácido cítrico (tabela 24).

TABELA 23

Efeito da concentração de ácido cítrico
sobre a reação Mo - fenilfluorona
em meio orgânico

volume de ácido cítrico, sol. 1% álcool, adicionado	A (506 nm)	
	Mo 1,0 µg/ml	Mo 2,0 µg/ml
—	0,445	0,882
0,05 ml	0,450	0,885
0,1 ml	0,448	0,883
0,2 ml	0,448	0,887
0,4 ml	0,430	0,830
0,8 ml	0,398	0,745

TABELA 24

Efeito da presença de ácido cítrico sobre a reação
W - fenilfluorona em meio orgânico

	A (506 nm)	
	10 µg Mo	10 µg Mo 100 µg W
solução sem ácido cítrico	0,445	0,721
soluções contendo 0,1 ml de ácido cítrico 1% em álcool.	0,445	0,444
	0,443	0,434
	0,438	0,437

Os resultados mostram que efetivamente o ácido cítrico inibe a reação da fenilfluorona com o tungstênio permitindo a determinação de molibdênio. O ácido cítrico passa a intervir na reação do molibdênio somente quando se adiciona acima de 0,4 ml de solução alcoólica 1%.

Procedimento: Após extração do molibdênio como já estabelecido no método, adiciona-se 0,1 ml de solução alcoólica 1% em ácido cítrico ao balão volumétrico de 10 ml antes da adição de 2,0 ml do reagente. Completa-se o volume com álcool etílico absoluto e faz-se a leitura contra um branco obtido da mesma maneira em 506 nm.

Na tabela 25 acham-se reunidos os dados obtidos na determinação de molibdênio quando extraído de soluções contendo teores variáveis de tungstênio. Como se observa, as determinações do molibdênio na presença de 50 vezes o seu teor em tungstênio acarretam um erro de apenas 2%. Para teores maiores de tungstênio forma-se H_2WO_4 quando se adiciona ácido-clorídrico concentrado ao tubo de extração e o molibdênio fica retido por coprecipitação dando resultados mais baixos.

TABELA 25

Determinação de Mo(VI) na presença de W(VI)
em meio orgânico contendo ácido cítrico
pela reação com fenilfluorona

W(VI) adicionado μg	Mo(VI) presente μg	Mo(VI) encontrado μg		
	10,0	10,0	10,0	10,0
10	10,0	9,95	9,95	9,90
100	10,0	9,98	9,93	9,95
200	10,0	9,87	9,85	9,78
500	10,0	9,88	9,98	9,95
1000	10,0	9,25	9,30	9,20

————— // —————

V - Estudo do Complexo Molibdênio-Fenilfluorona

Com o objetivo de obter maiores esclarecimentos sôbre a natureza do produto da reação entre o molibdênio e a fenilfluorona procurou-se preparar o complexo e estudá-lo em soluções e no estado sólido.

1) PREPARAÇÃO DO COMPOSTO MOLIBDÊNIO-FENILFLUORONA

Adaptaram-se neste caso as indicações de Lilia Sant'Agostinho⁽⁵⁷⁾ utilizadas na preparação de complexo similar com o germânio. Apenas foi necessário diminuir a acidez indicada naquele trabalho, bem como usar excesso de molibdato com relação ao complexante.

0,100g de fenilfluorona foram dissolvidos, a quente, em 250 ml de álcool etílico contendo 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. A essa solução adicionou-se 250 ml de água e 50 ml de uma solução de molibdato de sódio contendo 50 mg em molibdênio. Após 24 horas o precipitado vermelho formado foi filtrado em placa porosa e lavado com três porções de água. Adicionaram-se sôbre o precipitado algumas gotas de acetona deixando-se secar ao ar e em seguida em dessecador a vácuo sôbre cloreto de cálcio.

2) ESTUDO DA SOLUBILIDADE DO COMPOSTO

Fez-se um estudo qualitativo da solubilidade do composto em vários solventes orgânicos, tanto polares como não polares e verificou-se que a mesma é maior em acetatos e centonas, diminuindo para álcoois e finalmente não se dissolvendo praticamente nada em solventes não polares. A coloração das soluções que se obteve variou desde o castanho escuro ao rosa claro. Tabela 26.

Destes solventes escolheram-se aqueles nos quais a solubilidade foi maior e determinou-se os espectros de absorção. Figuras 8 a 18.

Conclui-se do exame desses espectros que existem pequenas diferenças na região de máxima absorbância - entre 480 e 510 nm.

TABELA 26

Solubilidade do composto molibdênio-fenilfluorona em diversos solventes

solvente	solubilidade	coloração da solução
acetato de etila	+++	laranja
eter etílico	+	rosa
benzeno	0	incolor
acetato de n-butila	+++	vermelho
álcool metílico	++	laranja
acetona	+++	vermelho castanho
etilenoglicol	+	laranja
ciclohexanona	++	vermelho
acetato de n-amila	0	incolor
álcool terc-butila	+	rosa
acetato de n-propila	++	castanho claro
tetracloreto de carbono	0	incolor
acetil-acetona	++	castanho
metil-isoamil-cetona	+++	vermelho
isopropil-cetona	0	incolor
ciclohexanol	+++	vermelho
metil-n-hexil-cetona	+++	laranja
acetato de benzila	++	rosa
etil n-butyl-cetona	+++	vermelho
etil n-amil-cetona	+++	laranja-avermelhado
2 propil-ciclohcxanona	+++	vermelho
clorofórmio	0	incolor
anisol	0	incolor
fenetol	0	incolor
dioxano	++	amarelo-alaranjado
álcool etílico	++	laranja-avermelhado
xileno	0	incolor

Convenção +++ muito solúvel

 ++ solúvel

 + traços

 0 insolúvel

FIGURA 8

Espectro de absorção do composto Mo(VI)-fenilfluorona
em acetato de n-butila

FIGURA 9

Espectro de absorção do composto Mo(VI)-fenilfluorona
em álcool.

Espectros de absorção do composto Mo(VI)-fenilfluorona em diversos solventes.

FIGURA 10: acetona

FIGURA 11: metil isobutil cetona

Espectros de absorção do composto Mo(VI)-fenilfluorona em diversos solventes.

FIGURA 12: ciclohexanona

FIGURA 13: acetato de n-propila

FIGURA 14: álcool metílico

Espectros de absorção do composto Mo(VI)-fenilfluorona em diversos solventes.

FIGURA 15: acetato de etila

FIGURA 16: dioxano

FIGURA 17: metil n-hexil cetona

FIGURA 18: eter etílico

Do ponto de vista que interessa particularmente neste trabalho, observa-se que os espectros em álcool etílico e acetato de n-butila apresentam um máximo em 502 e 495 nm respectivamente. Entretanto, nas condições experimentais em que o método de determinação é desenvolvido, o espectro que se obtém (ver figura 3 - pg 39) apresenta máximo entre 502 e 506 nm dependendo justamente da proporção entre o álcool e o solvente. Considere-se ainda que no método de determinação tem-se certo teor de ácido clorídrico que é extraído e que acarreta alguma alteração na cor da solução. Assim, para efeito de comparação, procurou-se desenvolver a cor exatamente nas condições do método.

3) ESTUDO COMPARATIVO DOS ESPECTROS EM MEIO ORGÂNICO

O composto molibdênio-fenilfluorona preparado foi dissolvido numa solução idêntica àquela em que a reação entre o molibdênio e o reagente ocorre no método analítico.

Agitaram-se 10 ml de acetato de n-butila com 10 ml de HCl (1:1) e extraiu-se a camada orgânica, após centrifugação, transferindo-a para um balão volumétrico de 100ml. Com a solução aquosa remanescente repetiu-se o processo anterior duas vezes, reunindo-se os extratos no balão. Neste dissolveu-se aproximadamente 1mg do complexo e completou-se o volume com álcool. Fez-se um branco da mesma maneira. A dissolução completa do composto foi obtida após vigorosa agitação da solução e seu ligeiro aquecimento. Com o mesmo procedimento se preparou outra solução contendo aproximadamente 0,5mg do composto.

Nas figuras 19 e 20 são comparados os espectros dessas soluções (I e II da figura 20) com os espectros de duas soluções (I e II da figura 19) obtidas pelo método analítico quando determinados contra o branco.

Na figura 20 tem-se o espectro diferencial (III) do composto dissolvido numa solução idêntica àquela em que a reação ocorre, contendo o reagente na proporção em que o mesmo se encontra no método analítico. Seguiu-se

o procedimento anterior adicionando 20 ml do reagente ao balão de 100 ml e completando-se o volume com álcool etílico. Fez-se um branco da mesma maneira.

Embora este estudo tenha caráter apenas qualitativo, tendo-se em vista as dificuldades de se pesar teores tão pequenos do complexo, é possível concluir, pela comparação dos espectros, que o complexo preparado é o mesmo que se forma na reação em meio orgânico.

FIGURA 19: Espectro da solução contendo o complexo Mo(VI)-fenilfluorona contra o reagente obtida no método analítico para duas concentrações diferentes I e II.

FIGURA 20: Espectros das soluções contendo o composto preparado-Mo(VI)-fenilfluorona contra o solvente para duas concentrações diferentes I e II. Espectro diferencial da solução contendo o composto preparado contra o reagente - III.

4) CARACTERÍSTICAS FLUORESCENTES DAS SOLUÇÕES DE FENILFLUORONA E DO COMPOSTO MOLIBDÊNIO-FENILFLUORONA EM MEIO ORGÂNICO*

A propriedade de apresentar fluorescência que têm os compostos de estrutura aromática contendo grupos doadores⁽⁸⁸⁾ sugeriu que se determinassem os espectros de fluorescência das soluções de fenilfluorona e do complexo molibdênio-fenilfluorona desenvolvidos no método analítico e, se possível compará-los com o espectro da solução obtida em idênticas condições do composto preparado. Efetivamente, deve-se esperar alguma característica de fluorescência para estas soluções, uma vez que a fenilfluorona apresenta uma estrutura do tipo das flavonas conhecidas na literatura⁽⁸⁹⁾ como reagentes fluorimétrico extremamente sensíveis para certos íons metálicos.

Neste estudo extraiu-se o molibdênio do meio aquoso segundo o procedimento estabelecido anteriormente e adicionou-se o reagente ao extrato orgânico obtido de modo a se ter uma proporção molar de 1:1 entre o metal e o ligante. Obteve-se uma amostra em branco contendo o mesmo teor de reagente. Os espectros de fluorescência destas duas soluções correspondem à figura 21.

*Agradeço a gentileza de Raul Inacio Cazotti e do Dr. Alcídio Abrão do IEA que tornaram possível a determinação dos espectros de fluorescência.

FIGURA 21

- I - Espectro de fluorescência da fenilfluorona
II - Espectro de fluorescência do complexo:
Mo(VI)-fenilfluorona.

Soluções obtidas do método analítico
Proporção metal-ligante 1:1

Paralelamente prepararam-se duas soluções, de fenilfluorona e do complexo obtido, dissolvendo-se cada amostra em 100 ml de uma solução de acetato de n-butila e álcool etílico (segundo o mesmo procedimento indicado na pg 97), na proporção idêntica ao do método analítico. Tanto o complexante quanto o composto foram pesados aproximadamente de modo a se manter a proporção molar de 1:1 entre as duas soluções. Os espectros de fluorescência destas últimas correspondem à figura 22.

Todos esses espectros foram determinados em comprimento de onda de 468 nm correspondente ao máximo de excitação fluorescente obtido para a solução do complexo.

A intensidade relativa de fluorescência (IRF) das soluções do complexante (I das figuras 21 e 22) apresentou seu máximo em 521 nm e das soluções contendo o complexo (II das figuras 21 e 22) apresentou seu máximo em 560 nm. Observou-se um pequeno deslocamento dos picos de fluorescência e uma queda na intensidade relativa de fluorescência quando o complexante-fenilfluorona - passou a formar complexo com o molibdênio.

Portanto, concluiu-se que ocorre perfeita coincidência dos máximos entre as soluções obtidas pelo método analítico e as obtidas pela dissolução do complexo preparado. Apenas deve-se ressaltar que a comparação tem objetivos qualitativos de caracterização das soluções uma vez consideradas as dificuldades de se preparar soluções idênticas contendo teores tão mínimos de substância.

FIGURA 22

- I - Espectro de fluorescência da fanilfluorona
II - Espectro de fluorescência do composto preparado

Soluções idênticas ao do método analítico
Proporção metal-ligante 1:1

5) COMPOSIÇÃO DO COMPLEXO MOLIBDÊNIO-FENILFLUORONA - ESTUDO EM MEIO ORGÂNICO

Com o objetivo de conhecer a proporção entre o metal e o complexante, fez-se um estudo da composição do complexo pelos métodos das Variações Contínuas e da Razão Molar, desenvolvendo a reação em meio orgânico.

Como já constatado anteriormente, a extração do molibdênio segundo as condições estabelecidas pelo método, apresentou elevada eficiência, razão pela qual admitiu-se neste estudo que o elemento foi quantitativamente extraído da solução.

5a) Método das Variações Contínuas ⁽⁹⁰⁾

Foram feitas extrações de quantidades variáveis de molibdênio, segundo o método estabelecido, e adicionou-se aos balões volumétricos volumes variáveis do reagente de forma a obter para a fração molar do molibdênio valores de 0,1 a 1,0. Preparou-se um branco para cada amostra. Os valores em absorbância obtidos acham-se na tabela 27.

5b) Método da Razão Molar⁽⁹¹⁾

Neste caso fez-se uma série de extrações de amostras contendo o mesmo teor de molibdênio e variou-se o teor de reagente adicionado. Preparou-se um branco para ca da amostra. Os resultados acham-se na tabela 28.

TABELA 27

Determinação da composição do complexo pelo método das Variações Contínuas

$\frac{n_{Mo}}{n_{Mo}+n_F}$	Mo na fase orgânica M	Reagente adicionando V (ml)	A (506 nm)
0,1	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,72	0,233
0,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,477
0,3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,56	0,703
0,4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,48	0,860
0,5	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,910
0,6	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,772
0,7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,24	0,611
0,8	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,470
0,9	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,305

TABELA 28

Determinação da composição do complexo pelo método da Razão Molar.

$\frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{F}}}$	Mo na fase orgânica M	Reagente adicionado V (ml)	A (506 nm)
4,0	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,10	0,265
2,0	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,508
1,3	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,30	0,691
1,0	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,804
0,79	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,50	0,807
0,66	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,60	0,839
0,57	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,70	0,857
0,50	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,80	0,882

Observando-se as figuras 23 e 24 obtidas pelos dois métodos conclui-se que efetivamente a reação entre o molibdênio e a fenilfluorona ocorre na proporção de 1:1.

FIGURA 23

Método das variações contínuas

$$C_{M_0} + C_{Ff} = 5,0 \cdot 10^{-5} M$$

Reação em meio orgânico

FIGURA 24

Método da razão molar

$$C_{MO} = 2,5 \cdot 10^{-5} M$$

Reação em meio orgânico

6) ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DO COMPOSTO
MOLIBDÊNIO-FENILFLUORONA NO ESTADO
SÓLIDO

Reuniram-se aqui alguns dados obtidos do estudo feito com o composto molibdênio-fenilfluorona sólido.

6a) Espectro de Reflectância

Determinou-se o espectro de reflectância entre 450 e 600 nm utilizando como referência o óxido de magnésio que não absorve nesta região⁽⁹²⁾.

A amostra constituiu-se num papel de filtro Wathmann número 1 impregnado da solução contendo o complexo, depois de seco, por evaporação ao ar dos solventes. Observa-se na figura 25 que o composto apresentou dois máximos de reflectância correspondente a 464 nm e 562 nm.

FIGURA 25

Espectro de reflectância do composto
Mo(VI)-fenilfluorona

papel Wathman-1

FIGURA 26

Espectro eletrônico no visível do composto
Mo(VI)-fenilfluorona

Emulsão em Nujol
papel Wathman-1 impregnado

6b) Espectro eletrônico no Visível

Determinou-se o espectro eletrônico do sólido em emulsão de Nujol utilizando a técnica descrita por Cotton⁽⁹³⁾.

Observa-se na figura 26 que o composto apresentou uma região de máximo entre 470 e 490 nm e um suave aumento na curva de absorção para a região de 560 a 580nm.

Estes dois espectros, que se assemelham entre si, mostram que o composto sólido tem estrutura diferente do que em solução uma vez que as regiões de máxima absorção não coincidem. O composto em solução apresenta o máximo entre 480 e 510 nm, dependendo do solvente e da acidez da solução e o composto sólido apresenta duas regiões de máximo respectivamente de 470 a 490 nm e 560 a 580 nm.

7) TEOR DE MOLIBDÊNIO NO COMPOSTO

Com as soluções obtidas após a destruição do complexo (ver cap. IX - pg 135) foram feitas determinações do teor de molibdênio presente segundo procedimento estabelecido pelo método analítico descrito à pg 57. Os resultados destas determinações estão na tabela 29.

TABELA 29

Determinação do teor de Mo(VI) no composto

composto pesado g	Mo encontrado g	%
0,01947	0,003080	15,8
0,01727	0,002840	16,5
0,02935	0,004561	15,5

Nazarenko e colaboradores⁽⁹⁶⁾, ao estudarem a composição dos complexos de germânio, zircônico, antimônio e escândio com a fenilfluorona e a propil fluorona, concluíram que esses complexantes se ligavam ao metal pelos grupos o-hidroxiquinona e não com os grupos o-difenois. Por outro lado, Shustova e Nazarenko⁽⁵⁵⁾ ao estudaram as reações, em meio ácido, de 13 derivados da trihidroxifluorona com o molibdênio verificaram que o mesmo desloca apenas um hidrogênio do mol do reagente.

Efetivamente, o teor de molibdênio encontrado no composto preparado não corresponde ao valor calculado ao se supor uma ligação através dos grupos o-difenólicos - o que conduziria a um quelato neutro. Portanto, os resultados aqui obtidos parecem confirmar as observações dos autores citados. Entretanto, é de todo conveniente ressaltar que um estudo mais aprofundado seria necessário para se chegar às conclusões definitivas principalmente levando em conta a conhecida capacidade do molibdênio de formar polímeros.

VI - APLICAÇÃO DO MÉTODO

Análise de uma liga de "Vitallium"

A fim de testar a eficiência do método elaborado neste trabalho, procedeu-se à análise de uma liga de "Vitallium". Trata-se de uma liga de cobalto em cuja composição entram os seguintes elementos em teores mais baixos: Cr, Fe, Mn, C, Si e Mo. O material foi analisado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas que indicou o teor de 5,50% para o molibdênio.

A liga (pesada exatamente) foi tratada com ácido clorídrico 1:1. Após várias horas de aquecimento brando chegou-se à dissolução quase completa. Em seguida adicionou-se 1 ml de ácido nítrico e 1 ml de ácido sulfúrico concentrado. Manteve-se o aquecimento até completa dissolução do material e desenvolvimento de fumos brancos. Esfriou-se, diluiu-se ao dobro e aqueceu-se levemente para dissolver os sais formados. Levou-se o volume a 250 ml em balão volumétrico com água destilada.

Desta solução pipetou-se uma alíquota de 0,50 ml para um tubo de extração, adicionou-se 0,05 ml (1 gota) de ácido ascórbico 10% e procedeu-se à determinação do molibdênio de acordo com o método elaborado.

%Mo (I.P.T.)	%Mo (segundo método com fenilfluorona)
5,50	5,18 ; 5,20 ; 5,35.

VII - ESTUDO POLAROGRÁFICO

1) CONSIDERAÇÕES GERAIS

A importância da separação molibdênio-tungstênio, ou da determinação analítica de um na presença do outro, sugeriram alguns ensaios com o objetivo de encontrar eventuais novos caminhos, sem deixar de aproveitar as vantagens da extração nos moldes em que foi descrita e que, como foi mostrado, permite evitar a influência de grande número de íons estranhos.

Neste sentido, pensou-se em utilizar a técnica polarográfica em lugar da espectrofotométrica, tendo em mente a possibilidade de tirar partido da conhecida onda catalítica que se pode obter com soluções de molibdato que contenham nitrato.

Em 1937, Uhl⁽⁹⁷⁾ assinalou as primeiras observações referentes à onda polarográfica catalítica que o Mo(VI) desenvolve em meio ácido na presença de nitrato. Segundo o autor, obtem-se uma única onda polarográfica, bem formada, quando se tem Mo(VI) em solução 3M em NH_4NO_3 e 0,25M em HNO_3 como eletrólito de suporte; é essencial para o desenvolvimento da onda uma alta concentração de nitrato e relativamente baixa concentração de ácido nítrico.

Em 1942, Adolph Stern⁽⁹⁸⁾ utilizou para fins analíticos as observações de Uhl, numa determinação indireta de fosfato.

Posteriormente, vários autores estudaram o comportamento polarográfico do Mo(VI) em soluções ácidas contendo, além do nitrato, o clorato e o perclorato^(99,100) e verificaram também o efeito catalítico com estes eletrólitos. Tais trabalhos se referem fundamentalmente ao complexo problema dos mecanismos da catálise; apenas algumas aplicações analíticas de determinação do Mo(VI) foram desenvolvidas utilizando curvas de calibração^(101,102) — corrente em função da concentração do elemento.

Em conformidade com os nossos objetivos, procurou-se verificar a influência do tungstênio no fenômeno, ou seja, o efeito da presença de W(VI) na onda catalítica que se obtém com Mo(VI), utilizando como eletrólito de suporte uma solução 3M em NaNO_3 e 0,3M em HNO_3 .

Os dados colhidos poderão mostrar a possibilidade de eventual aproveitamento analítico.

2) INFLUÊNCIA DO W(VI) NA ONDA CATALÍTICA DO Mo(VI).

A presença de W(VI) afetou a altura da onda catalítica do Mo(VI) no sentido de diminuí-la com o aumento da concentração de W(VI), à semelhança do que fora anteriormente observado, embora em condições diferentes⁽¹⁰⁴⁾. Este efeito, que pode ser notado na figura 27, mostra que o decréscimo na altura da onda não é proporcional à concentração crescente de W(VI), sendo maior para concentrações menores e diminuindo à medida que a concentração aumenta. Figura 28.

A adição de citrato, com o objetivo de inibir o efeito do W(VI), à semelhança do que ocorreu no método colorimétrico, afetou a própria onda catalítica do Mo(VI), fazendo-a decrescer acentuadamente.

Estas observações conduziram à idéia básica de se utilizar uma curva de calibração {corrente em função da concentração do Mo(VI)}, mantendo-se fixo um certo teor de W(VI) em todas as amostras ou seja, empregar uma onda polarográfica catalítica do Mo(VI) já afetada pela presença de certo teor de W(VI). Isto possibilitaria estabelecer um método de determinação do Mo(VI), baseado no fato de que a extração do elemento do meio aquoso arrasta consigo certo teor de W(VI) que seria desprezível com relação ao adicionado intencionalmente às amostras para a determinação polarográfica.

FIGURA 27

Efeito do W(VI) na onda catalítica do Mo(VI)

- I - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI)
- II - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI) e $0,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ W(VI)
- III - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI) e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ W(VI)
- IV - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI) e $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ W(VI)
- V - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI) e $3,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ W(VI)
- VI - solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Mo(VI) e $4,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ W(VI)

E.S. = $3,0 \text{M}$ KNO_3 e $0,3 \text{M}$ HNO_3

E(v) x E.C.S.

FIGURA 28

Efeito da concentração de W(VI) na onda catalítica do Mo(VI)

$$C_{Mo} = 1,0 \cdot 10^{-4} M$$

E.S. - 3,0M KNO_3 e 0,3M HNO_3

$$E = -0,600v \times E.C.S.$$

3) CURVAS DE CALIBRAÇÃO: CORRENTE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Mo(VI) E EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO Mo(VI) COM TEOR FIXO DE W(VI).

O estudo feito neste sentido permitiu traçar duas curvas de calibração que diferem entre si no teor de W(VI). As figuras 29 e 30 mostram a variação da corrente para o intervalo de concentração de $0,1 \cdot 10^{-4}$ a $2,0 \cdot 10^{-4}$ M de Mo(VI) e duas concentrações fixas de W(VI), respectivamente $2,5 \cdot 10^{-4}$ M e $5,0 \cdot 10^{-4}$ M. As curvas de calibração que se obteve, figura 31, foram determinadas nos potenciais de -0,760 volts (II) e -0,380 volts (III) contra o E.S.C., respectivamente.

Fez-se algumas determinações do Mo(VI) na presença de teores variáveis de W(VI), utilizando-se as curvas de calibração. Os resultados mostraram a viabilidade do método. Tabela 30.

FIGURA 29

I	- solução $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	} e $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M W(VI)}$
II	- solução $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
III	- solução $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
IV	- solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
V	- solução $0,5 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
VI	- solução $0,1 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	

E.S. = $3,0 \text{M KNO}_3$ e $0,3 \text{M HNO}_3$

E(v) x E.C.S.

FIGURA 30

I	- solução $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	} e $5,0 \cdot 10^{-4} \text{M W(VI)}$
II	- solução $2,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
III	- solução $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
IV	- solução $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
V	- solução $0,5 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	
VI	- solução $0,1 \cdot 10^{-4} \text{M Mo(VI)}$	

E.S. = 3M KNO_3 e $0,3\text{M HNO}_3$

$E(\text{v}) \times E.C.S.$

FIGURA 31

- I - Curva de calibração apenas para $Mo(VI)$
 II - Curva de calibração $Mo(VI) + 2,5 \cdot 10^{-4} M W(VI)$
 III - Curva de calibração $Mo(VI) + 5,0 \cdot 10^{-4} M W(VI)$

I e II $E = -0,760v \times E.C.S.$

III $E = -0,380v \times E.C.S.$

E.S. = $3M KNO_3$ e $0,3M HNO_3$

TABELA 30

Determinação de Mo(VI) na presença de baixos teores de W(VI)

C_{Mo} $\times 10^{-4}M$	C_W $\times 10^{-4}M$	$C_{W(final)}$ $\times 10^{-4}M$	μA	% erro na deter- minação	Potencial aplicado $\times E.C.S., V$
0,5	—	5,0	4,4	0,0	-0,380
0,5	0,5	5,5	4,6	+4,5	
0,5	1,0	6,0	4,2	-4,5	
0,5	—	2,5	19,4	-3,0	-0,760
0,5	0,25	2,75	19,4	-3,0	
0,5	1,0	3,5	20,0	0,0	

Como já foi visto nos capítulos anteriores , quando se extrai o Mo(VI) do meio aquoso, segundo as condições estabelecidas no método colorimétrico, o W(VI) é coextraído e prejudica as determinações. Efetivamente, pôde-se constatar no decorrer de todo o trabalho que o W(VI) é extraído em pequena quantidade ficando a maior parte no meio aquoso. Aliás, a extração quantitativa do mesmo ocorre somente a partir de soluções 7,5N em HCl. Verificou-se também que a reversão à fase aquosa era perfeitamente exequível segundo aquelas condições de trabalho (pg 49).

Neste sentido, seria bastante viável estabelecer um método de determinação do Mo(VI) baseado na sua extração do meio aquoso, reversão e subsequente determinação por via polarográfica. A extração do elemento, sendo seletiva para grande número de íons que forçosamente inter

ferem numa determinação polarográfica direta, aumentaria sensivelmente o interesse analítico do método. E, por outro lado, a interferência devida ao $W(VI)$ seria praticamente eliminada pela utilização de uma onda catalítica adequada contendo um teor fixo de $W(VI)$, como se pode concluir do estudo feito.

Deve-se ainda ressaltar que o trabalho descrito neste capítulo se refere a uma faixa de concentração de $Mo(VI)$ dez vezes superior àquela em que foram feitas as extrações no método colorimétrico. Entretanto, nada impediria que se empregassem volumes dez vezes menores de amostra final e se substituísse a cela polarográfica de 10 ml por outra de 1 ml. Ou, ainda se mantivesse aquela faixa de concentração extraíndo o $Mo(VI)$ em teor dez vezes superior. Alguns estudos feitos neste sentido mostraram a viabilidade nos dois casos.

Os resultados obtidos mostram que o assunto merece ser desenvolvido de maneira mais ampla, pois evidenciam claramente a possibilidade de se chegar, com técnica simples, a método muito sensível.

VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sistemático da extração do molibdênio(VI) no sistema clorídrico permitiu que se encontrassem condições de extração quantitativa do elemento, partindo de soluções 6N em ácido clorídrico e utilizando como solvente o acetato de n-butila.

O desenvolvimento da reação entre o molibdênio e a fenilfluorona no próprio extrato orgânico foi instantâneo e as soluções obtidas mostraram-se estáveis por mais de 24 horas, sem exigir cuidados especiais. Assim, foi possível elaborar um método colorimétrico de determinação do elemento baseado na sua reação com fenilfluorona, no próprio extrato orgânico, mediante o ajuste adequado das condições experimentais. A faixa de concentração favorável para as determinações foi de 0,45 a 1,8 μg de Mo/ml o que mostra a extraordinária sensibilidade do método e, dentro das condições de trabalho, obteve-se excelente precisão nas determinações.

Como já se assinalou na introdução desta tese, a maior parte dos métodos de determinação do molibdênio basei-se na sua separação prévia da solução original mediante extração com α -benzoinoxima, reversão à fase aquosa e posterior determinação colorimétrica com diferentes reagente. Este processo se faz necessário inclusive na

queles métodos em que o molibdênio é novamente extraído do meio aquoso com solventes e depois determinado.

Neste sentido, cabe assinalar que o método aqui apresentado tornou desnecessária a extração do molibdênio com α -benzoinoxima devido, em primeiro lugar, à seletividade do reagente e em segundo lugar à extração direta do meio aquoso, permitindo que vários íons que normalmente reagem com a fenilfluorona ficassem retidos na solução. Assim, praticamente apenas o W(VI) constituiu-se em interferência grave exigindo um estudo mais aprofundado. E, como consequencia do mesmo foi possível encontrar uma solução relativamente simples para o problema adicionando-se ácido cítrico, ao próprio extrato orgânico, inibindo sua reação com a fenilfluorona.

Portanto, com relação às possíveis interferências, o método mostrou-se bastante eficiente, permitindo a determinação do molibdênio quando presente na solução original grande número de íons em teores elevados, inclusive daqueles íons que normalmente acompanham o molibdênio, como Ti(IV), Zr(IV), Fe(III), V(V), Cr(III), Nb(V), Ta(V) e W(VI).

Relativamente ao método de Majundar e Savariar⁽⁴⁶⁾ que utiliza a mesma reação em meio aquoso, cabe ressaltar que o desenvolvimento da reação em meio orgânico permitiu alcançar o dobro da sensibilidade, facilitou o desenvolvimento da cor sem exigir controle de temperatura e

de pH e também superou o problema dos íons que interferem naquele método.

A simplicidade da técnica e a possibilidade de se usarem amostras de pequeno volume são outros fatores que contribuem para tornar o método de fácil execução.

O estudo polarográfico, de caráter preliminar, abriu o caminho para investigações mais aprofundadas, levando a acreditar que condições bastante favoráveis poderão ser estabelecidas para o aproveitamento analítico.

IX - DETALHES EXPERIMENTAIS

1) APARELHAGEM

As medidas espectrofotométricas foram executadas em espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ-II, tendo-se empregado cubas de corex com rolhas esmerilhadas de 1 cm de caminho ótico. Os espectros referentes à figura 4 foram determinados utilizando-se cubas de quartzo de 0,2 cm de caminho ótico.

Os espectros referentes ao composto molibdênio-fenilfluorona em diferentes solventes - figuras 8 a 18, foram determinados em espectrofotômetro registrador Beckman DB-G.

Os espectros de fluorescência foram determinados em espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF-2A.

O espectro de refletância foi determinado em um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ-II acoplado com um acessório de reflexão modelo RA-3.

O espectro eletrônico no visível foi determinado em espectrofotômetro Cary, modelo 14

As extrações foram feitas usando-se tubos de vidro, com rolhas de plástico (Nº 13), cerca de 10 cm de comprimento e capacidade de aproximadamente 6 ml. A remoção da fase orgânica foi feita, sempre, com pipetas de extração do tipo descrito por Carlton⁽⁷⁴⁾.

Para a determinação do coeficiente de extração os tubos utilizados foram de fundo chato, de aproximadamente 15 cm de comprimento e iguais entre si, com rolhas esmerilhadas.

Nos ensaios qualitativos com sais de fosfônio utilizou-se microtubos de 6,5cm x 0,8cm e para remover a fase orgânica usou-se pipetas de extração do tipo "conta-gotas". Estes ensaios foram executados da seguinte maneira:

Ao tubo de extração adicionou-se 1 gota de solução 200µg/ml em molibdênio e 1 gota da solução do sal de fosfônio em solução aquosa 10%. Adicionou-se 0,4 ml de ácido clorídrico (4N, 6N ou 9N, dependendo da prova) e 0,5 ml de solvente. Agitou-se e após centrifugação removeu-se a fase orgânica para outro tubo ao qual adicionou-se 2 gotas de solução do reagente (fenilfluorona em solução alcoólica-sulfúrica). Para cada solvente acompanhou uma amostra não contendo o fosfônio e os dados foram obtidos por comparação visual da cor entre as duas amostras após a adição do reagente.

2) SOLVENTES E REAGENTES.

Solução do reagente (fenilfluorona).

A fenilfluorona utilizada em todo o trabalho foi de fabricação Merck.

A solução do reagente foi preparada da seguinte maneira: 0,0500g de fenilfluorona foram dissolvidos a 70°C, aproximadamente, em 150 ml de álcool absoluto contendo 12,5 ml de solução ácido sulfúrico 1:6. Completou-se a seguir o volume, após resfriamento, a 250 ml em balão volumétrico com álcool etílico. A solução assim preparada mostrou-se estável por vários meses quando guardada ao abrigo da luz.

O acetato de n-butila empregado foi o produto comercial do laboratório Carlo Erba. O solvente foi previamente tratado a fim de eliminar os peróxidos. Para isso, foi agitado, em funil de separação, com solução saturada de sulfato de ferro(II) até não haver mais alteração na cor da fase aquosa. Separado o solvente, foi posto a secar sobre sulfato de sódio anidro e depois destilado a 121°C. As destilações foram realizadas ao abrigo da luz, a fim de evitar a influência desta na formação de peróxidos.

O álcool etílico utilizado na preparação da solução do reagente e nas subsequentes diluições foi tratada

do previamente para eliminar aldeído uma vez que este ataca a fenilfluorona. O tratamento consistiu em refluxar o álcool por duas horas aproximadamente, com hidróxido de sódio e pó de zinco e em seguida destilá-lo.

3) SOLUÇÃO PADRÃO DE MOLIBDÊNIO.

Foi preparada uma solução concentrada contendo 5,0438g de molibdato de sódio bihidratado por litro. A solução foi padronizada por gravimetria com acetato de chumbo⁽⁹⁴⁾. Esta solução contém 2000µg em Mo/ml. As soluções usadas no decorrer do trabalho foram obtidas por diluições recentes da solução padrão.

4) SOLUÇÕES USADAS NO ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS.

De modo geral preparou-se soluções contendo 20mg/ml do íon a ser estudado. No caso das interferências dos cátions usou-se nitratos ou sulfatos e no caso dos ânions usou-se sais de sódio, potássio ou amônio. O bismuto(III), antimônio(III) e estanho(IV) foram preparados a partir dos cloretos pela dissolução em soluções ligeiramente clorídricas. O V(V) e o Nb(V) foram preparados a partir

de vanadato de sódio (NaVO_3) e niobato de potássio (KNbO_3) pela dissolução dos sais em soluções ligeiramente alcalinas.

As soluções de titânio(IV) e tântalo(V) foram preparadas pela fusão de seus óxidos com pirossulfato de potássio, dissolução da massa fundida com ácido sulfúrico concentrado e posterior diluição.

5) TRATAMENTO INICIAL DA AMOSTRA. ELIMINAÇÃO DE Ge(IV) , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$.

Na presença de Ge(IV) , MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ procedeu-se a um aquecimento vigoroso, quase à secura da amostra, por tres vezes, com ácido clorídrico concentrado. O Ge(IV) foi eliminado na forma de GeCl_4 volátil e tanto o MnO_4^- quanto o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ foram reduzido a Cr^{+3} e Mn^{+2} que não interferem na determinação do molibdênio.

Na presença de oxalato tratou-se a amostra com solução de MnO_4^- em meio ácido e após eliminação total adicionou-se HCl concentrado para reduzir o MnO_4^- a Mn^{+2} .

Depois deste tratamento as amostras foram diluídas a 100 ml e fez-se a determinação do Mo(VI) de acordo com o andamento já descrito anteriormente. Na tabela 31 reuniu-se os resultados obtidos.

TABELA 31

Determinação de Mo(VI) após eliminação
de germânio e oxalato.

Íons presentes μg	Mo(VI) presente μg	Mo(VI) encontrado μg	
1000 Ge(IV)	10,0	9,93	10,2
1000 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10,0	10,0	10,3
1000Ge(IV) + 1000 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10,0	10,1	9,85

6) SAIS DE FOSFÔNIO

Os sais de fosfônio foram preparados segundo Michaelis Soden⁽⁹⁵⁾ que sintetizou o iodeto de trifenil iso-butil-fosfônio a partir da trifenilfosfina e o iodeto de isobutila. Na preparação do brometo de trifenil n-butil fosfônio e do brometo de trifenil iso-butil fosfônio, partiu-se dos haletos previamente destilados e fez-se a reação com a trifenil fosfina mantendo pequeno excesso do haleto. Aqueceu-se em banho maria por tres dias ao fim dos quais obteve-se para ambos os sais um sólido branco, solúvel em álcool. Os sais foram recristalizados em eter e secos a vácuo. Apresentaram os seguintes pontos de fusão:

brometo de n-butil fosfônio — (242,5-244,5)°C

brometo de iso-butil fosfônio — (206,0-208,0)°C

7) DESTRUIÇÃO DO COMPLEXO MOLIBDÊNIO-FENILFLUORONA

Foram pesadas tres amostras do composto em balanças sensíveis a centésimo de miligrama. Cada amostra foi tratada com 10 ml de peridrol e 0,2g de hidróxido de sódio em banho maria até completa destruição do complexo e a solução tornar-se perfeitamente límpida, incolor e livre do excesso de água oxigenada. As soluções obtidas foram ligeiramente aciduladas com ácido clorídrico e o volume levado a 100 ml com água destilada. Destas soluções foram pipetadas alíquotas de 0,50 ml para os tubos de extração e feitas as determinações.

8) DETALHES REFERENTES AOS ESTUDOS POLAROGRAFICOS

Os polarogramas foram obtidos com a utilização de um polarógrafo "Sargent" modelo XV - automático.

Mantiveram-se constantes, em todas as determinações, as características do eletrodo gotejante de mercúrio, a altura da coluna de mercúrio e o tempo de gotejamento. A temperatura manteve-se constante em $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

A célula polarográfica utilizada foi semelhante a descrita por Pecsos e Juvet⁽¹⁰³⁾ do tipo "H". O eletrodo de referência constituiu-se em mercúrio metálico em contacto com pasta de calomelano, cloreto de sódio e solução saturada do sal.

Utilizou-se solução saturada e sulfato de sódio como ponte salina.

Todas as amostras polarografadas foram preparadas pela diluição de 1,0 ml da solução contendo a espécie eletroativa a 10,0 ml com a solução do eletrólito suporte preparado previamente.

O eletrólito suporte utilizado foi uma solução 0,30N em ácido nítrico saturada com nitrato de potássio (3M).

X - RESUMO

O estudo da extratibilidade do Molibdênio(VI) de soluções clorídricas, com grande número de solventes, permitiu encontrar condições de extração quantitativa que foram utilizadas na elaboração de um método espectrofotométrico de determinação do elemento.

O método baseia-se no desenvolvimento da reação, em meio orgânico, do molibdênio(VI) com o reagente colorimétrico fenilfluorona (2,3,7-trihidroxí-9-fenil-6-fluorona), após sua extração de solução 6N em ácido clorídrico com acetato de n-butila. O estudo da influência de vários fatores sobre a reação permitiu chegar às melhores condições de reprodutividade nas determinações.

A extração do elemento nas condições estabelecidas tornou o reagente seletivo para o molibdênio com relação à maior parte dos elementos que normalmente o acompanham.

Devido à importância tanto da separação molibdênio-tungstênio, quanto da determinação de um na presença do outro, desenvolveu-se um estudo sistemático, dentro do campo da extração com solventes, em que vários fatores foram examinados. Em decorrência, foi possível resol-

ver satisfatoriamente o problema da interferência do tungstênio(VI) no método colorimétrico, mediante a inibição de sua reação com a fenilfluorona, no extrato orgânico, pela presença do ácido cítrico.

As medidas colorimétricas das soluções, feitas em 506 nm, permitem determinar de 0,1 a 2,5 μg de Mo(VI)/ml na diluição final, sendo que a faixa mais apropriada para as determinações está compreendida entre 0,45 a 1,8 μg de Mo(VI)/ml.

O método, bastante sensível, permite a determinação em materiais contendo teores muito baixos do elemento, mediante o emprego de uma técnica simples e rápida.

Alguns estudos feitos no campo da polarografia, em que se procurou utilizar as vantagens da extração seletiva do molibdênio(VI), abriram um novo caminho para o aproveitamento analítico.

O composto molibdênio(VI)-fenilfluorona foi preparado e apresentaram-se algumas de suas características, tanto em soluções, quanto no estado sólido.

XI - BIBLIOGRAFIA

- 1- A.I. Busev e T.V. Rodionova -
J. Anal. Chem 3, 297 (1971).
- 2- E.B. Sandell -
Colorimetric determination of traces of metals" Inter-
science Publishers Ltd., London, 2^a ed. 1950.
- 3- Loren C. Hurd e Harry O. Allen -
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 396 (1935).
- 4- C.F. Hiskey e V.W. Meloche -
J. Am. Chem. Soc. 62, 1965 (1940).
- 5- A.K. Babko -
J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 17, 642 (1947); C.A. 42, 476
(1947).
- 6- F.S. Grimaldi e R.C. Wells -
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 315 (1943).
- 7- Mitchell Kapron e Paul L. Hehman -
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 573 (1945).
- 8- A.I. Lazarev -
Zavodskaya Lab. 24, 798 (1958); C.A. 55, 237b (1961).
- 9- L.I. Lebedeva e V.K. Potrokhov -
Metody Kolichestv. Opred. Elementov, Leningr. Gos.
Univ. 55 (1964); C.A. 63, 4945b (1965).
- 10- D.D. Perrin -
New. Zealand J. Sci. Tech., 28A, 183 (1946); C.A. 40,
7268⁵ (1946).
- 11- J.O. Hibbitz e R.T. Williams -
Anal. Chim. Acta 26, 362 (1962).

- 12- Orland. W. Kolling -
Anal. Chem. NO3, 37, 436 (1965).
- 13- Gerald A. Bauer -
Anal. Chem. NO1, 37, 155 (1965).
- 14- W.O. Robinson -
Soil Sci., 66, 317 (1948); C.A. 42, 8883i (1948).
- 15- S.C. Dhara e S.M. Khopkar -
Indian J. Chem. 5(1), 12 (1967); C.A. 67 39857t (1967).
- 16- Takaoshi Yoshimori -
Bunseki Kagaku 9, 689 (1960); C.A. 55, 18442a (1961).
- 17- Ping Y. Peng e E.B. Sandell -
Anal. Chim. Acta 29(4), 325 (1963).
- 18- J.P.Mc. Kaverney e H.Freiser -
Anal. Chem. 29, 290 (1957).
- 19- J.H. Hamence -
Analyst 65, 152 (1940).
- 20- Bickford W.S. Jones e J.S. Keene -
J. Am. Pharm. Assoc. 37, 255 (1948).
- 21- C. Piper e R.S. Beckwith -
J. Soc. Chem. Ind. 67, 374 (1948).
- 22- S.H. Allen e M.B. Hamilton -
Anal. Chim. Acta 7, 483 (1952).
- 23- P.G. Jeffery -
Analyst, 81, 104 (1956).
- 24- Everett W. Hobart e E.P. Hurley -
Anal. Chim. Acta 27, 144 (1962).

- 25- San Seifter e B. Novic -
Anal. Chem., 23, 189 (1951).
- 26- G.P. Haight e V. Paragamian -
Anal. Chem., 32, 642 (1960).
- 27- M. Ya. Shapiro -
Zh. Anal. Khim. 6, 371 (1951); C.A. 46, 2956a (1952).
- 28- J.H. Yoe e F. Will -
Anal. Chim. Acta 6, 450 (1952).
- 29- F. Will e J. H. Yoe -
Anal. Chim. Acta 8, 546 (1953).
- 30- A.I. Busev e G.P. Rudzit -
Zh. Anal. Khim. 19, 528 (1964); C.A. 60, 1529c (1964).
- 31- F. Will e J.H. Yoe -
Anal. Chem. 25, 1363 (1953).
- 32- D.A. Otterson e J.W. Graab -
Anal. Chem. 30, 1283 (1958).
- 33- F.L. Chan e R.W. Moshier -
Talanta 3, 276 (1960).
- 34- G. Goldstein, D.L. Manning e O. Menis -
Anal. Chem. 30, 539 (1958).
- 35- J. Bankowskis, E. Svares e A Ievins -
Zh. Anal. Khim. 14, 313 (1959); C.A. 54 8457a (1960).
- 36- K. Motojima e H. Hashitani -
Anal. Chem. 33, 49 (1961) -
- 37- R.J. Magee -
Anal. Chim. Acta 29, 27 (1963).

- 38- G.R. Waterbury e C.E. Bricker -
Anal. Chem. 29, 129 (1957).
- 39- J. Gillis, A. Claeys e J. Hoste -
Anal. Chim. Acta 1, 421 (1947).
- 40- J. Gillis, A. Claeys e J. Hoste -
Anal. Chim. Acta 1, 302 (1947).
- 41- H. J. Cluley -
Analyst 76, 523 (1951).
- 42- C.L. Luke -
Anal. Chem., 28, 1276 (1956).
- 43- F.G. Zharowskii e Pilipenko -
Zavodskaya Lab. 23, 1407 (1957); C.A. 54, 8465a (1960).
- 44- Masayoshi Ishibashi -
Bunseki Kagaku 7, 473 (1958); C.A. 54, 16283b (1960).
- 45- Hirotoshi Sano -
Bunseki Kagaku 7, 235 (1958); C.A. 54, 3079b (1960).
- 46- A.K. Majundar e C.P. Savariar -
Anal. Chim. Acta. 21, 584 (1959).
- 47- R.L. Bennett e H.A. Smitt -
Anal. Chem. (8) 31, 1441 (1959).
- 48- A.K. Majundar e C.P. Savariar -
Anal. Chim. Acta, 22, 158 (1960).
- 49- B.M. Lipshitz e K. Smirnova -
Zavodskaya Lab. 26, 273 (1960).
- 50- W.A. Shneider e E.B. Sandell -
Mickrochimica Acta 263 (1954).

- 51- I.M. Landenbauer, O. Slama e F. Hecht -
Mickrockimica Acta 118 (1955).
- 52- C.L. Luke e M.E. Campbell -
Anal. Chem, 28, 1273 (1956).
- 53- K. Kimura, K. Saito e M. Osada -
Bull. Chem. Soc. Japan 29, 635 (1956).
- 54- Hirotoshi Sano -
Bull. Chem. Soc. Japan (8) 31, 974 (1958).
- 55- M.B. Shustova e V.A. Nazarenko -
Zh. Anal. Khim. 18 (8), 964, (1963); C.A. 59 14571
(1963).
- 56- P. Senise e L. Sant'Agostino -
Mickrockimica Acta 572 (1959).
- 57- L. Sant'Agostino -
"Determinação micro-analítica de germanio" - Tese de
doutoramento F.F.C.L.U.S.P. (1959).
- 58- G.H. Morrison e H. Freiser -
"Solvent Extraction in Analytical Chenistry" -
John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1957, pg 129.
- 59- J.J. Lagowski -
"The Chemistry of Non- Aqueous Solvents" Vol I, Sect
IV.B.2 pg 203.
- 60- I. Nelidow e R.M. Diamond -
J. Phys. Chem. 59, 710 (1955).
- 61- A. I. Busev, V.A. Frolkina e M. Koroleva -
J. Anal. Chem (U.S.S.R.) 24, 103 (1969).

- 62- V.K. Arend e H. Specker -
Z. Anorg. Allgem. Chem. 333, 18 (1964).
- 63- A. Ringbom -
Z. Anal. Chem., 115, 385 (1939).
- 64- R. Boch e M. Herrmann -
Z. Anorg. Allgem. Chem., 284, 288 (1956).
- 65- A.I. Vogel -
"Química Analítica Cualitativa" - Editorial Kapelusz
S.A. B.Aires 5ª ed. 1969, pag 473.
- 66- W.J. Blaedel e V.W. Meloche -
"Elementary Quantitative Analysis: Teory and Practice",
Harper & Pow, Publishess, New York, 1963, 2ª ed. p.622
- 67- George H. Morrison e H. Freiser -
Anal. Chem. 34, 64R (1962).
- 68- George H. Morrison e H. Freiser -
Anal. Chem. 36, 93R (1964).
- 69- George H. Morrison e H. Freiser -
Anal. Chem. 38, 131R (1966).
- 70- George H. Morrison e H. Freiser -
Anal. Chem. 40, 522R (1968).
- 71- A.I. Busev e V.A. Frolkina -
Khim. 20(4), 69 (1965); C.A. 63, 17215e (1965).
- 72- A.I. Busev e V.A. Frolkina -
Khim. 20(2), 72 (1965); C.A. 63, 1252a (1965).
- 73- Golinsky Marek -
Przenysl Chem. 44(b), 312 (1965); C.A. 63, 12393e
(1965).

- 74- J.K. Carlton -
Anal. Chem. 22, 1072 (1950).
- 75- S. Fredrich Marsh -
Anal. Chem. 39, 135 (1967).
- 76- Hiroshi Amano -
Repts. Research Insts. Tohoku Univ. Sec A, 12, 16,
(1960); C.A. 54, 13961i (1960).
- 77- R.A. Edge, J.D. Dunn e L.H. Ahrens -
Anal. Chim. Acta 27, 551 (1962).
- 78- V.A. Nazarenko e M.B. Shustova -
Metotik 150 (1964); C.A. 62, 4610b (1965).
- 79- V.A. Nazarenko e M.B. Shustova -
Anal. Khim. 15, 111 (1965); C.A. 63, 4936h (1965).
- 80- A. Kiss e J. Hegedus -
Mickrochim. Acta 4-5, 771 (1966); C.A. 66, 8068t
(1967).
- 81- P. Senise e L.R.M. Pitombo -
Anais Assoc. Bras. Quím. 20, 93 (1961).
- 82- P. Senise e L.R.M. Pitombo -
Anal. Chim. Acta 26, 85 (1962).
- 83- Ruth L. Oliveira -
Tese de Doutorado - FFCL-USP (1971).
- 84- Jaim Lichtig -
Tese de Doutorado - FFCL-USP (1971).
- 85- F. Levi -
Tese de Doutorado - FFCL-USP (1962).

- 86- P. Senise -
Anal. Chem, 162, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam, 1963, p. 171.
- 87- L.G. Anokhina, N.A. Agrinskaya -
Nauch. Raboty Stud. Khim - Tekhnolog Fak, 7, 3 (1959)
C.A. 55, 7161 f (1961).
- 88- L. Meites -
"Handbook of Analytical Chemistry" 6-178 (1963) -
McGraw-Hill Book Company, Ind. 1963.
- 89- C.E. White, J.H. Yoe e H.J. Koch -
"Trace Analysis" cap. 7, pg 211.
- 90- P. Job -
Ann. Chim. (10) 9, 113 (1928).
- 91- J. H. Yoe e A.L. Jones -
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- 92- W. P. Doyle e F. Forbes -
Anal. Chim. Acta, 33, 108 (1965).
- 93- F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame e A. Sacco -
J. Am. Chem. Soc. 83, 4157 (1961).
- 94- W.W. Scott -
"Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", Ed.
N.H. Furman, Vol 1, 5^a ed. 1939, pg 589.
- 95- Michaelis Soden -
Ann, 229, 295 (1885).
- 96- V.A. Nazarenko, N.V. Lebedeva e N.V. Biryuk -
Zh. Neorg. Khim. 7, 2731 (1962); C.A. 58, 10961 a
(1963).

- 97 - F.A. Uhl -
Z. Anal. Chem. 110, 202 (1937).
- 98 - Adolph Stern -
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 74 (1942).
- 99 - G.P. Haight Jr. -
Acta Chem. Scand 15, 2012 (1961); C.A. 56, 15285
(1962).
- 100- I.M. Kolthoff e I. Hodora -
J. Eletroanal. Chem. 5, 2 (1963).
- 101- M.G. Johnson e Rex Robinson -
Anal. Chem. 24 NO2 (1952).
- 102- G.P. Haight -
Anal. Chem. 23, NO10 (1951).
- 103- R.L. Pecsok e R.S. Juvet -
Anal. Chem., 27, 165 (1955).
- 104- I.M. Kolthoff e I. Hodora -
J. Eletroanal. Chem. 5, 165 (1963).