



Instituto de Química

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA.

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MOLIBDÊNIO COM TIOCIANATO  
E ÁGUA-ETANOL-ÁLCOOL AMÍLICO

N. M. Rodrigo Leygue Alba

Tese de Mestrado  
Orientador: Prof. Dr. José Walter Martins

Campinas  
1980

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

A la memoria de mi  
querido abuelo Armando  
al amor y f e  
de mi abuela. Maria Luisa

A mis adorados padres  
con gratitud y cari o.

A mi esposa e hijos, como  
prueba de dedicación.

*Enveruzilhadas?*

*Elas testemunham  
riquezas de caminhos  
exigem opção  
supõem  
sopro de Deus.*

D. Helder Câmara

AGRADEÇO:

- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- Ao Instituto de Administração e Tecnologia (IAT), da Universidade de Caxias do Sul, e à Professora Cleudes Maria Piazza Julio Ribeiro, pela colaboração na impressão do trabalho.
- À Sonia M. de Toledo pela profunda amizade.
- A Domingos S. Nunes, Cesar Pollo Franco.
- A todos os colegas e amigos do Instituto de Química e, em especial, aos amigos constituintes do meu grupo: José da Silva, J. Felício da Silva, Nivaldo Baccan, Fátima Manzano, Izilda M. Vietti.
- À Zenaide Pozenato Menegat, pela datilografia minuciosa.
- Em especial: Ao Prof. Dr. José Walter Martins, do Instituto de Química da Unicamp, o eterno reconhecimento, pela amizade e a guia segura com que orientou o presente trabalho.

## ÍNDICE

Resumo .....	
Abstract .....	
CAPÍTULO I	
Introdução e objetivos .....	1
CAPÍTULO II	
Revisão Bibliográfica	
II.1 - Extração líquido-líquido convencional .....	3
II.1.1 - Extração de molibdênio .....	8
II.1.2 - Extração de molibdênio por associação iônica .....	9
II.2 - Determinação colorimétrica de molibdênio .....	11
II.2.1 - Estudos estruturais da reação de molib- dênio-tiocianato .....	14
II.3 - Extração por separação de fases .....	16
II.3.1 - Extração homogênea.....	16
II.3.2 - Extração por fase única .....	16
CAPÍTULO III	
Parte Experimental	
III.1 - Material .....	18
III.1.1 - Material de vidro .....	18
III.2 - Metodologia .....	18
III.2.1 - Soluções de fase única .....	19
III.2.2 - Método analítico padrão.....	20
III.2.3 - Modo de separação da fase única.....	20
III.3 - Ataque da amostra .....	21
III.3.1 - Processo de ataque .....	21
III.3.2 - Análise .....	22
CAPÍTULO IV	
Resultados e Discussão	
IV.1 - Montagem da fase única .....	24
IV.1.1 - Antecedentes .....	24

IV.1.2 - Determinação da proporção de solventes na fase única.....	26
IV.1.3 - Diagrama de fases.....	27
IV.2 - Estudo preliminar .....	34
IV.2.1 - Provas de lavagem dos resíduos da fase única que ficaram aderidos aos funis de adição e extração .....	34
IV.2.2 - Solução de separação.....	36
IV.3 - Métodos de determinação analítica .....	39
IV.3.1 - Introdução .....	39
IV.3.2 - Método da acetona .....	40
IV.3.3 - Método de tiocianato por extração com álcool amílico .....	46
IV.3.3.1 - Estudo da ordem dos reagentes	47
IV.3.3.2 - Influência da presença dos íons Fe(II) e Fe(III) no método do tiocianato .....	50
IV.3.4 - Estudo do comportamento do Ferro no método de tiocianato .....	59
IV.3.4.1 - Adição de hidroxilamina como segundo redutor.....	61
IV.3.4.2 - Interferência do cloreto de sódio .....	68
IV.3.4.3 - Interferência da água miscibilizada no álcool amílico.....	72
IV.4 - Interferência do álcool etílico .....	72
IV.4.1 - Provas de secagem com sulfato de sódio anidro .....	75
IV.5 - Modificação na composição do solvente extrator....	80
IV.5.1 - Provas do novo solvente extrator .....	80
IV.5.1.1 - Introdução.....	80
IV.5.1.2 - Testes de interferências.....	81
IV.5.1.3 - Conclusão .....	89
IV.6 - Extração em fase única .....	90
IV.6.1 - Generalidades .....	90

IV.6.2 - Estudos de parâmetros .....	90
IV.6.2.1 - Estudo do complexante tiocianato .....	91
IV.6.2.2 - Estudo da acidez .....	95
IV.6.3 - Variação da quantidade de molibdênio ...	97
IV.6.4 - Estudo da separação de molibdênio com adição de redutores .....	98
IV.6.4.1 - Antecedentes .....	98
IV.6.4.2 - Espectros de molibdênio-tiocianato em fase única.....	99
IV.6.4.3 - Emprego de redutores.....	107
IV.6.4.4 - Redutor hidroxilamina.....	108
IV.6.4.5 - Redutor quinona.....	109
IV.6.4.6 - Redutor cloreto estanoso e hidroxilamina.....	112
IV.7 - Comportamento do complexo de molibdênio em fase única .....	116
IV.7.1 - Espectros .....	116
IV.7.2 - Efeitos cinéticos .....	119
IV.8 - Discussão .....	120
IV.8.1 - Comparação do comportamento do Mo-(SCN) em duas fases e fase única .....	120
CAPÍTULO V	
Conclusões .....	123
Referências bibliográficas .....	125

## TABELAS

	Página
Tabela II.1 - Separação de molibdênio por associação iônica com brometo.....	10
Tabela IV.1 - Temperatura de fusão e pressão de vapor dos possíveis solventes extratores	25
Tabela IV.2 - Relação de massas de etanol, álcool amílico e água, referentes a titulações de fase.....	27
Tabela IV.3 - Massa específica dos componentes da fase única empregada.....	27
Tabela IV.4 - Porcentagens em massa dos solventes...	28
Tabela IV.5 - Titulação da fase única na relação 2/5/4, para água, álcool amílico e etanol, respectivamente.....	31
Tabela IV.6 - Volumes das fases após a ruptura da fase única.....	33
Tabela IV.6a - Solução de lavagem para limpeza de resíduos nos funis.....	35
Tabela IV.7 - Efeito da acidez na solução de separação na extração de molibdênio por fase única.....	37
Tabela IV.8 - Sequência de adição de reagentes, método do tiocianato.....	48
Tabela IV.9 - Estabilidade da ordem de reagentes....	50
Tabela IV.10 - Comparação de métodos com Fe(II) e sem Fe(II).....	52
Tabela IV.11 - Comportamento do íon Fe(III) no método do tiocianato.....	60
Tabela IV.12 - Método modificado. Estabilidade do complexo Mo-(SCN) referente ao tempo.....	67
Tabela IV.13 - Método modificado. Interferência do etanol.....	74

	Página
Tabela IV.14 - Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro .....	76
Tabela IV.15 - Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro, no funil.....	77
Tabela IV.16 - Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro ao vácuo .....	78
Tabela IV.17 - Reprodutibilidade na medida da absorbância de amostras duplicatas.....	83
Tabela IV.18 - Interferência do cloreto de sódio na separação de Mo-(SCN) com o novo solvente	87
Tabela IV.19 - Influência da temperatura na separação de Mo-(SCN) com o novo solvente.....	88
Tabela IV.20 - Extração por fase única. Relação de quantidades de molibdênio e tiocianato sem a presença de redutor.....	91
Tabela IV.21 - Efeito do tiocianato na extração F.U. de molibdênio sem a presença de redutor...	92
Tabela IV.22 - Efeito do tiocianato na extração F.U.de molibdênio, sem a presença de redutor..	93
Tabela IV.23 - Efeito do tiocianato na extração F.U.de molibdênio, analisado com o método álcool amílico-benzeno, na ausência de redutor.....	94
Tabela IV.24 - Extração de molibdênio por fase única. Efeito da acidez da fase única, sem a presença de redutor.....	96
Tabela IV.25 - Extração de molibdênio por fase única. Variação da quantidade de molibdênio,sem a presença de redutor.....	97
Tabela IV.26 - Extração de molibdênio por fase única. Efeito de hidroxilamina como redutor...	108

Tabela IV.27 - Extração de molibdênio por fase única. Efeito da quinona.....	109
Tabela IV.28 - Extração de molibdênio por fase única. Emprego de redutores cloreto estano e hidroxilamina.....	114

## FIGURAS

	Página
Fig. II.1 - Influência do ácido sulfúrico sobre a estabilidade do composto colorido Mo-(SCN)	12
Fig. III.1 - Diagrama de blocos do processo de extração liq-liq. por fase única .....	20
Fig. IV.1 - Gráfico de Gibbs-Roozeboon .....	29
Fig. IV.2 - Espectro do complexo Mo-(SCN), método da acetona .....	42
Fig. IV.3 - Variação da absorbância no método da acetona em função do tempo e de diferentes soluções.....	43
Fig. IV.4 - Espectros de Mo-(SCN), para soluções em diferentes meios .....	45
Fig. IV.5 - Espectro do Mo-(SCN), método do tiocianato, sem Fe(II) .....	53
Fig. IV.6 - Curvas cinéticas sem Fe(II) .....	55
Fig. IV.7 - Espectros de Mo-(SCN) em álcool amílico sem tempos de repouso, na presença de Fe(II).....	56
Fig. IV.8 - Curvas cinéticas de Mo-(SCN) em álcool amílico sem tempo de repouso, na presença de Fe(II) .....	58
Fig. IV.9 - Método do tiocianato modificado, espectro de Mo-(SCN).....	63
Fig. IV.10 - Método do tiocianato modificado, curva cinética sem tempo de repouso e na presença de Fe(III).....	65
Fig. IV.11 - Método modificado. Espectro de Mo-(SCN), na presença de hidroxilamina.....	66
Fig. IV.12 - Método modificado. Interferência do cloreto de sódio .....	70

	Página
Fig. IV.13 - Funil de secagem com vácuo .....	79
Fig. IV.14 - Espectros do complexo Mo-(SCN) na mistura de solventes extratores, álcool amílico-benzeno.....	82
Fig. IV.15 - Espectros do complexo Mo-(SCN), na presença de Fe(III) e acetona.....	85
Fig. IV.16 - Espectros da fase única, sem a presença de redutor.....	101
Fig. IV.17 - Espectros da fase única com concentrações diferentes de complexo Mo-(SCN), sem a presença de redutor.....	104
Fig. IV.18 - Espectros de fase única, sem a presença de redutor, complexo Mo-(SCN) após 45 min de preparação.....	106
Fig. IV.19 - Espectro da fase única com redutor quinona, solução etanólica.....	110
Fig. IV.20 - Espectro de fase única com redutor quinona. Cristais.....	111
Fig. IV.21 - Espectro de fase única com redutores hidroxilamina e cloreto estanoso.....	115
Fig. IV.22 - Espectro de fase única com a mistura de redutores, cloreto estanoso mais hidroxilamina.....	116
Fig. IV.23 - Extração por fase única, complexo Mo-(SCN), sem a presença de redutor na fase orgânica .....	117
Fig. IV.24 - Complexo Mo-(SCN) sem a presença de redutor na fase orgânica.....	118

RESUMO

Nesse trabalho foram estudadas modificações na metodologia de análise do molibdênio, visando ter-se uma melhora na reprodutibilidade, quando é empregado o método do tiocianato.

O uso de dois redutores, cloreto estanoso e hidroxilamina, melhoram a reprodutibilidade, assim como uma mistura de solventes extratores álcool amílico-benzeno.

Foram estudadas também separações do complexo Mo-(SCN), em fase única, água-etanol-álcool amílico, apresentando rendimentos na separação de 70-90%. O estudo espectroscópico (320-500 nm) de Mo-(SCN) em fase única, indicou a formação de complexo de Mo(VI) e Mo(V).

ABSTRACT

In this work, modified molybdenum analysis methods were studied with the purpose of improving the reproductiveness of the method using thiocyanate.

It was found that the use of tin chloride and hydroxylamine as reductors improve reproductiveness, the same improvement being achieved with a mixture of amylic alcohol-benzene extraction solvents.

The separation of the complexes Mo-(SCN) in single phase with water-ethanol-amylic alcohol was also studied, presenting efficiencies from 70% to 90%. The spectroscopic studies (320-500 nm) of Mo-(SCN) in single phase, indicated the formation of Mo(V) and Mo(VI) complexes.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O presente trabalho tem em vista o estudo do comportamento do molibdênio, quando este reage com o complexante tiocianato em meio ácido. Ressaltamos que há interesse em se estudar tal comportamento em fase única, formada por água, etanol e álcool amílico, pois o complexo Mo-(SCN), é formado mediante uma associação iônica /2/, na qual, o complexante tiocianato de carga negativa (-1), se liga ao molibdênio com deficiência eletrônica, produzindo diferentes moléculas /23/ que podem ser extraídas mediante o álcool amílico /34/.

O estudo da separação dos compostos de molibdênio tiocianato foi dividido em duas partes: uma primeira onde não se empregou um redutor, e outra na qual foi efetuada a separação em presença de diferentes redutores.

O objetivo do estudo foi a extração, mediante a técnica de fase única, de espécies que não requerem a presença de um agente quelante, sendo este o caso dos compostos de molibdênio tiocianato. Nos estudos anteriores de extração por fase única /17,20,37,38/, foi utilizado um agente quelante para a separação. A extração líquido-líquido por fase única difere fundamentalmente da extração líquido-líquido convencional, pelo fato do sistema apresentar-se com uma só fase líquida até o momento da separação das fases, quando dá-se a extra

ção. As possíveis reações de complexação, de dissociação, de hidrólise, etc, dão-se todas na fase única.

O metal molibdênio foi escolhido, uma vez que, sob a forma de complexos Mo-(SCN), ele pode ser extraído em álcool amílico\* em forma específica, quando se emprega a técnica convencional de extração por duas fases /12/.

Sendo assim, tal metal é representativo no comportamento de associações iônicas, /26/, fato que se pretende estudar na extração por fase única.

No capítulo II se apresenta uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de extração líquido-líquido, por separação de fases; no capítulo IV, de resultados e discussões, na parte 3, tem-se um estudo do ajuste das condições de trabalho no método colorimétrico de determinação quantitativa. Isto porque apresentou-se, ao longo do estudo, problemas de irreprodutibilidade do método quantitativo na determinação colorimétrica de molibdênio.

---

(\*) - O álcool amílico é o nome comercial para designar o álcool iso-pentílico.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL

Uma discussão geral do processo de extração e os princípios que regem são explicados na literatura especializada /19,22,26/, porém, para melhor situar o presente trabalho, achamos conveniente apresentar um pequeno enfoque sobre os sistemas de extração.

Sistemas de extração onde se emprega um agente quelante e sistemas de extração por associação iônica.

A extração de um elemento metálico, com emprego de um quelante debilmente ácido, (tal como ditizona /15/ ou cupferron /15/) apresenta o seguinte tratamento quantitativo /19, 26/:

1. A distribuição do agente quelante (HR) entre as duas fases:

O agente quelante HR está num equilíbrio dinâmico entre a fase orgânica e a fase aquosa, sendo explicado mediante a equação:



$K_{DR}$  = constante de distribuição

$|\text{HR}|_{org}$  = concentração do agente quelante na fase orgânica

$|\text{HR}|_{aq}$  = concentração do agente quelante na fase aquosa

## 2. A dissociação do agente quelante na fase aquosa:

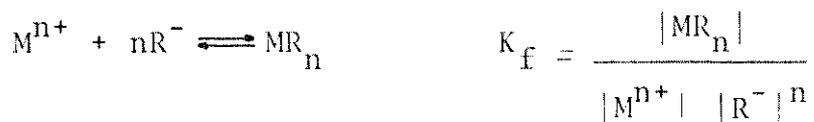
O agente quelante, na fase aquosa, se dissocia na sua forma iônica



$K_a$  = constante de equilíbrio

$|\text{H}^+|$  e  $|\text{R}^-|$  = concentrações das espécies iônicas do agente quelante

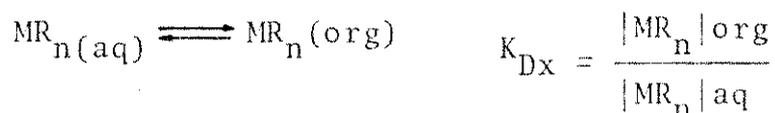
$|\text{HR}|$  = concentração do agente quelante não dissociado, na fase aquosa

3. Reação de  $\text{R}^-$  e o íon metálico  $\text{M}^{n+}$  na fase aquosa:

$K_f$  = constante de formação do quelato  $\text{MR}_n$  na fase aquosa.

$|\text{M}^{n+}|$  = concentração do íon metálico na fase aquosa.

$|\text{R}^-|$  = concentração da espécie aniônica do agente quelante na fase aquosa

4. Distribuição de  $\text{MR}_n$  nas duas fases:

$K_{Dx}$  = constante de distribuição do quelato entre as duas fases

$|\text{MR}_n|_{\text{org}}$  = concentração do quelato na fase orgânica.

$|\text{MR}_n|_{\text{aq}}$  = concentração do quelato na fase aquosa.

Admite-se que o quelato metálico  $\text{MR}_n$  é a única es-

pécie contendo o metal na fase orgânica e o íon metálico  $M^{n+}$  é a única espécie contendo o metal na fase aquosa.

Disso tem-se a seguinte equação com o coeficiente de distribuição, D, para os quatro equilíbrios acima indicados:

$$D = \frac{|MR_n|}{|M^{n+}|}$$

$|MR_n|$  = concentração do quelato extraído na fase orgânica

$|M^{n+}|$  = concentração do metal na fase aquosa.

Substituindo-se os valores das concentrações nesta equação obtém-se:

$$D = \frac{K_f \cdot K_a^n \cdot K_{Dx}}{K_{Dn}^n} \cdot \frac{|HR|_{org}^n}{|H^+|^n}$$

Esta equação é importante, pois mostra como o coeficiente de distribuição é dependente da concentração dos reagentes, do solvente orgânico e do pH da fase aquosa, mas independente da concentração inicial do metal. Este tratamento teórico concorda com os dados experimentais /19/.

Agentes sequestradores. Um outro aspecto interessante que se apresenta nas extrações líquido-líquido é o fato de que se tem espécies que reagem com o íon metálico, fazendo com que a sua distribuição em relação ao meio aquoso seja aumentada e pelo qual se evita uma extração destes íons para a fase orgânica.

As moléculas que desempenham este fenômeno na ex-

tração líquido-líquido são chamados agentes sequestradores, ou também mascaradores.

Na extração por solventes os agentes sequestradores são empregados para mascarar certos íons na forma de complexos insolúveis na fase orgânica e assim se consegue aumentar a seletividade nas separações. Entre os agentes sequestradores mais usados pode-se citar o cianeto, tartarato, citrato, fluoreto e EDTA /26,27/.

Um exemplo deste tipo de separação usando agentes sequestradores é a extração de níquel com dimetilglioxima /27/ na presença de cobalto e íon cianeto; o cianeto de níquel é destruído por água oxigenada ou formaldeído, mas o cianeto de cobalto é muito estável /41/. O tiosulfato e tiocianato podem ser utilizados para aumentar a seletividade das extrações quando se emprega o quelante ditizona /15,27/.

Associação iônica. Esta segunda categoria de sistema de extração é baseada na propriedade que apresentam os íons em associar-se entre si, seja por atrações eletrostáticas, atrações dipolares, ou outras. Estas associações podem ser classificadas em três tipos /26,27/:

a) O metal pode ser incorporado dentro de um íon muito grande contendo volumosos grupos orgânicos, e este pode associar-se com outros íons. Por exemplo: cobre (I) reage com 2,9, dimetil fenil fenantrolina formando um cátion muito grande univalente, que se associa com um íon nitrato ou perclorato formando uma associação extraível em clorofórmio /22/.

b) Um segundo tipo de sistema de associação é ca-

racterizado por um importante papel que tem o solvente orgânico na extração. A formação de uma espécie extraível depende da ação combinada do ânion, que pode ser um haleto, tiocianato, ou nitrato, e de compostos orgânicos contendo oxigênio, como álcoois, éteres, cetonas e ésteres /22/, que deslocam a água de coordenação do metal. Por exemplo: o complexo de ferro(III) extraído do ácido clorídrico mediante éter etílico tem uma fórmula provável /22,26/ que é  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{H}^+, \text{FeCl}_4] (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2^-$ . Como os átomos de oxigênio da molécula do solvente combinam-se com a espécie iônica metálica para dar diferentes espécies moleculares extraíveis na fase orgânica, a este tipo de extrações por associação iônica chamou-se de extrações oxônio /27/.

c) Um terceiro tipo de sistema de extração mediante associação iônica é aquele em que os íons metálicos são incorporados dentro de sais de alto peso molecular, que são "dissolvidos" em solventes orgânicos, formando agregados coloidais ou miscelas. Este é o caso do urânio, molibdênio e outros metais que, com aminas de alto peso molecular, são dissolvidos em querosene /8,26/.

Emprego de agentes salificadores (Salting-Out). É um fenômeno que apresenta ótimos resultados no incremento da extração de metais, particularmente na extração de associação iônica tipo oxônio.

A adição de sais inorgânicos na fase aquosa aumenta a distribuição de muitos complexos metálicos, favorecendo a fase extratora. Um dos fatores que influenciam o efeito salificante é a afinidade da água por esses íons /27/.

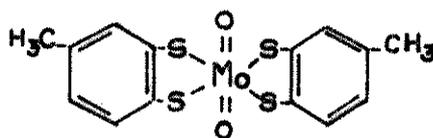
### II.1.1 - EXTRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

São muitos os agentes quelantes que se empregam na extração de molibdênio; em seguida apresentam-se uma série dos principais.

Acetilacetonato de molibdênio (VI) é extraído mediante acetilacetona na ordem de miligramas. A extração é feita em meio sulfúrico 6N, usando-se como solvente extrator a mistura formada por 50% em volume de clorofórmio e acetilacetona /26,27/. Os resultados são 96-98% na porcentagem de extração.

8-Quinolinol. Esse método é geralmente usado em separação de molibdênio de ligas metálicas fêrricas. A ordem é de miligramas /26/. Neste método pode-se utilizar um agente sequestrador, o EDTA, para reter os outros íons metálicos, como ferro, níquel e outros, na fase aquosa. Um metal interferente é o tungstênio.

Toluenditiol. Este agente quelante é usado comumente quando se quer separar tungstênio de molibdênio na ordem de miligramas /27/, o solvente extrator que se usa neste método é acetato de amila. A fórmula do quelato é:



*di-toluenditiol, dióxido Mo(VI)*

Triocetilamina. O molibdênio pode ser quantitativamente extraído de soluções que contenham quantidades de miligramas de molibdênio, com uma solução 0,1 M de triocetilamina

em querosene contendo 2% de álcool caprílico. Os íons interferentes são vanádio (V) e urânio /22,26,27/.

Todas as extrações com agentes quelantes são efetuadas em pH ácido, já que nesse pH o molibdênio pode ser complexado.

#### II.1.2 - EXTRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO POR ASSOCIAÇÃO IÔNICA

Molibdênio no estado de oxidação (VI) é extraído com diferentes solventes extratores mediante associação iônica, mas as porcentagens são baixas para serem consideradas como uma possibilidade para fins analíticos. Expõe-se a seguir um resumo das condições nas quais foram estudadas as separações de molibdênio, mediante associações iônicas, empregando os principais compostos de associação.

Fluoreto. Este é o caso mais especial: foi tentada uma extração de molibdênio nas mais rígidas condições, nas quais o íon fluoreto se associa com quase todos os metais. O molibdênio (VI) é extraído de uma fase aquosa que contém HF 10 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N e NH<sub>4</sub>F 2,2N. O solvente extrator é metil isobutil cetona, obtendo-se um rendimento na extração de 97% /27/.

Cloreto. O molibdênio (VI) é extraído de uma solução 6 M de HCl com éter etílico; a porcentagem de extração é de 80-90% nestas condições /26,27/.

De uma solução 7,75N de HCl o molibdênio é extraído mediante éter isopropílico com um rendimento na separação de 21%, mas se obtém uma porcentagem de extração de 99% quan-

do se emprega uma solução 5M de HCl e o solvente extrator é acetato de amila.

Brometo. Este é o haleto menos eficaz na separação de molibdênio mediante associação iônica. Para soluções aquosas que têm as concentrações abaixo indicadas, temos:

TABELA II.1

Solvente extrator: éter etílico\*

Acidez da fase aquosa em HBr	% Extração
2 M	0,16
4 M	28,0
5 M	25,0
6 M	54,0

(\*) *Freiser /27/ e Morrison /26/.*

As porcentagens nos rendimentos das extrações são baixas; mesmo com uma quantidade muito grande de HBr /26,27/.

Iodeto. Molibdênio(VI) é extraído de uma solução aquosa mediante éter etílico, cuja concentração de HI é de 6,9M, mas a porcentagem de extração é de 6,5% /26,27/.

Nitrato. Este ânion não dá nenhuma associação iônica com molibdênio que possa ser extraída mediante solventes por meio de extração convencional de duas fases /26,27/.

Tiocianato. Este é o ânion mais empregado na separação de molibdênio por meio de extrações por associação iônica e a grande importância é que independentemente do estado de oxidação do molibdênio, (V) ou (VI), ele reage formando asso-

ciações iônicas que são extraídas em diferentes solventes; a faixa é da ordem de microgramas /26/.

## II.2 - DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE MOLIBDÊNIO

Muitos são os métodos que tem-se na literatura sobre análise de molibdênio mediante colorimetria, podendo ser agrupados em três classes:

- a) Métodos que empregam tiocianato como ligante;
- b) Métodos que usam tiocianato mais um segundo ligante;
- c) Métodos que utilizam outros ligantes, ou complexantes.

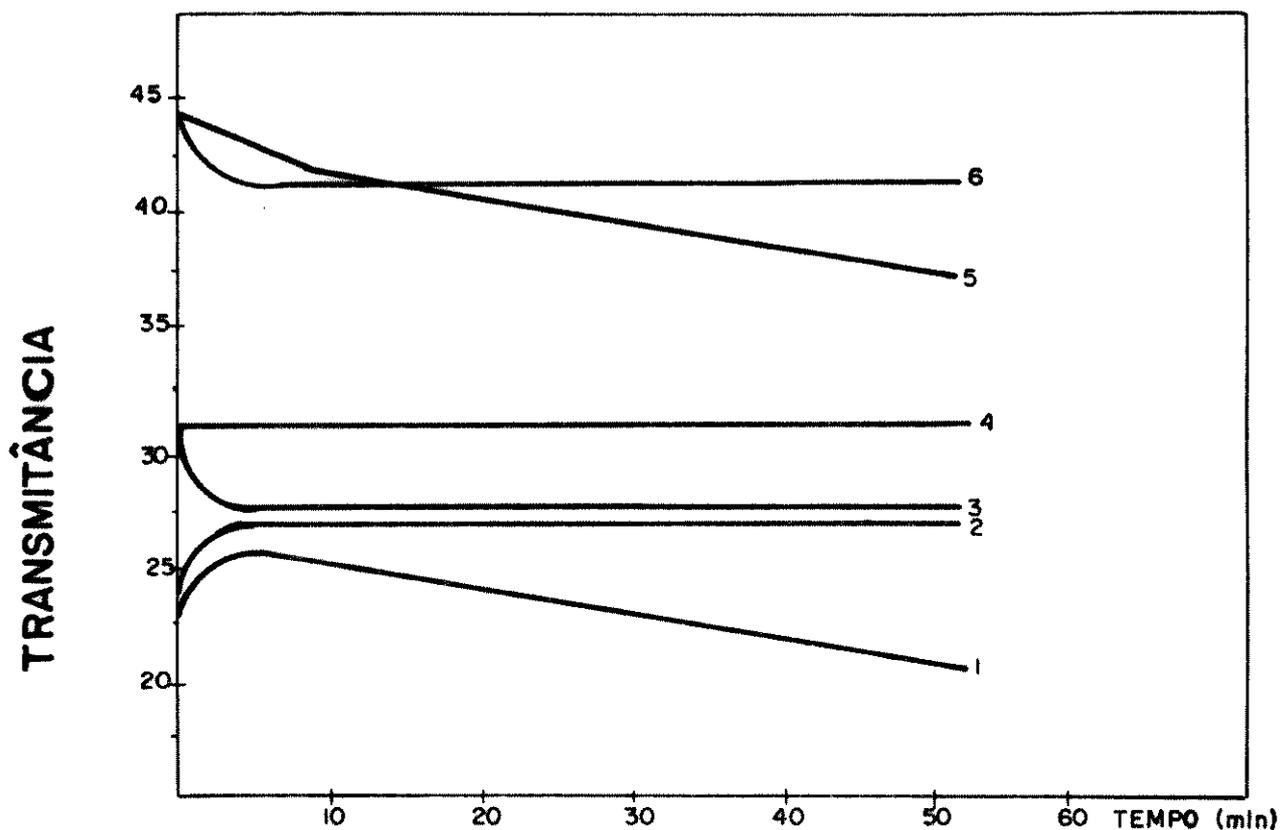
### a) Métodos que empregam tiocianato como ligante:

Entre estes métodos os mais importantes são: o de Hurd e Allen /12/, o de Krauskopf e Swarts /14/ e o de Rascoe e Ellis /33/.

Hurd e Allen recomendam que para o método as condições melhores são: quando se tem um meio aquoso ácido (HCl) em 5%, uma quantidade de tiocianato cerca de 0,6% e cloreto estânico 0,1% e sob estas condições desenvolve-se a cor do complexo Mo-(SCN). O ácido sulfúrico exerce uma influência muito grande sobre a formação da cor do complexo molibdênio tiocianato como se observa no gráfico seguinte:

FIGURA II.1

*Influência do ácido sulfúrico sobre a estabilidade do composto colorido Mo-(SCN)\**



1. com 25% de ácido sulfúrico
2. com 50% de ácido sulfúrico
3. com 10% de ácido sulfúrico
4. com 5% de HCl mais ácido sulfúrico
5. com 4% de ácido sulfúrico
6. com 10% de ácido sulfúrico

(\*) - L.C. Hurd e H.O. Allen /12/.

Os solventes que podem ser empregados para a extração do complexo, segundo Hurd e Allen, são éter etílico, cicloexanol e acetato de etila.

O método de Krauskopf e Swarts utiliza um outro re

dutor, o zinco em ácido clorídrico, ou seja, o redutor propriamente dito é o hidrogênio nascente.

A reação molibdênio-tiocianato em meio ácido, na presença de um redutor, tem uma alta sensibilidade (1 parte por milhão). Esta sensibilidade se vê diminuída, segundo Krauskopf-Swarts, na presença de cloreto de mercúrio, ácido fosfórico e muitos compostos orgânicos.

b) Métodos que empregam tiocianato, mais um segundo ligante:

Do uso de um segundo ligante dá-se, segundo autores, /25,35,39/ uma melhora na estabilidade do complexo e uma melhora na reprodutibilidade destes métodos colorimétricos.

C.P. Savariar e colaboradores /35/ apresentam um método colorimétrico usando 2-mercápto benzo tiopirona como segundo ligante, além do tiocianato que também é utilizado. Neste método não precisa-se de redutor.

A importância do emprego de um segundo ligante foi estudada por B. Tamhina e J. Herak /39/. Os autores apresentaram um estudo onde é empregado o tetrafenil fosfônio ou tetrafenil arsônio além do tiocianato. A fase aquosa tem um pH ácido, que é produzido pela adição de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. O redutor utilizado é o ácido ascórbico que produz associações iônicas complexas cujas prováveis fórmulas são:

$|\text{Mo O}_2 (\text{SCN})_2|^-$  e  $|\text{Mo O} (\text{SCN})_4|^-$ , e sais complexos tem uma fórmula  $|(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{X}| |\text{Mo O}_2 (\text{SCN})_2|$  e  $|(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{X}| |\text{Mo O}(\text{SCN})_4|$  sendo X = P, As. Estes sais são extraídos em clorofórmio.

Monidipa e Mitra /25/ utilizaram como segundo ligante hexametil fosfotriamida (HMPA), a faixa linear de concentração do molibdênio que cumpre com a lei de Beer está em 0,75 - 5 µg/ml. O método não requer a presença de um redutor, o pH é ácido (HCl) e a separação foi efetuada por meio de clorofórmio.

Pode-se apreciar pelos anteriores trabalhos que o complexo de molibdênio-tiocianato apresenta características peculiares como composto de associação iônica, sendo um bom exemplo para os objetivos do presente estudo.

c) Métodos utilizando-se outros ligantes:

Estes ligantes que se empregam para colorimetria, são muitos deles agentes quelantes.

A acetilacetona é empregada para a extração de molibdênio cujos rendimentos na separação estão em torno de 96 a 98%.

Ohta Naochi e colaboradores utilizaram 5-cloro-8*hi*droxi-7-iodoquinolina como ligante /30/.

Também o molibdênio pode ser analisado por colorimetria mediante o ácido fosfomolibdico, porém nestas análises o solvente tem muita influência na separação /43/.

Um outro método de análise seria com o emprego de ditiol como complexante /34/.

## II.2.1 - ESTUDOS ESTRUTURAIS DA REAÇÃO DE MOLIBDÊNIO-TIOCIANATO

O primeiro em descrever esta reação foi Braun, em

1867.

A fórmula proposta inicialmente para este composto colorido foi  $\text{Mo}(\text{SCN})_3$  /14/. Posteriormente alterou-se esta fórmula devido a novas pesquisas /31/.

A reação de molibdênio com o tiocianato está sujeita a muitos fatores como: pH, concentração dos reagentes, redução e solvente extrator; a separação do composto colorido é uma extração por associação iônica.

O estudo mais importante desta reação foi realizado por D.D. Perrin /31/, que, por meio de análises espectroscópicas, sugere que não se trata de um só composto colorido, senão de uma mistura de compostos em equilíbrio. O Mo(V) forma um complexo eletricamente neutro, cuja fórmula provável é  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$ . Este composto possui uma cor alaranjada.

Um composto que também se forma na reação de molibdênio com tiocianato em meio redutor, é um complexo de relação 1:2 de molibdênio : tiocianato. Este tem uma cor amarelada.

Por último é descrito um complexo de relação 1:1 de molibdênio-tiocianato; este último complexo é postulado para explicar as mudanças da absorvância, com as mudanças na concentração de tiocianato. Os três complexos estão em equilíbrio com Mo(V) e o íon tiocianato.

Uma outra característica destes compostos coloridos de molibdênio, é que em função do agente redutor que seja utilizado, se terá incompletas reduções de Mo(VI) a Mo(V), ou uma eventual redução a Mo(III) /29/. A maneira mais eficiente de realizar esta redução de Mo(IV) a Mo(V), não é usando um

reductor, senão mediante uma redução fotoquímica. Segundo A.A. Nemodruk /29/ esta redução é quantitativa.

Os equilíbrios entre complexos bromotiocianatos foram estudados mediante a técnica de Ressonância Magnética Nuclear. Tais estudos confirmam que o Mo(V) forma muitos complexos com tiocianato /18/.

## II.3 - EXTRAÇÃO POR SEPARAÇÃO DE FASES

### II.3.1 - EXTRAÇÃO HOMOGÊNEA

Murata e colaboradores /28/ pesquisaram um processo de extração que foi denominado extração homogênea líquido-líquido, na qual uma mistura de água e carbonato de propileno, imissíveis à temperatura ambiente, passam a uma fase homogênea quando são aquecidos à de 70°C. A solução é resfriada e centrifugada para obter-se uma separação total das duas fases. Os rendimentos da extração do molibdênio para esta separação são de 80-85%. A quantidade que se emprega na separação está na ordem de miligramas. O carbonato de propileno neste método atua ao mesmo tempo como ligante e solvente extrator /28/.

### II.3.2 - EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA

Foi demonstrado que este processo de separação pode ser empregado como técnica analítica para a separação de íons metálicos /17,20,37/.

Um estudo da separação dos íons Fe-Cu-Co e Ni-Pb com o quelante tenoil-trifluoro acetona em fase única foi realizado por Silva /37/. A fase única é formada por água-etanol

e metilisobutilcetona, e o mesmo quelante serviu para o estudo dos íons Fe-Cu-Co, que foi efetuado pelo idealizador desta nova técnica de separação /20/. Ele usou uma fase única formada por água, acetona e cicloexano (ou benzeno).

Outro agente quelante, acetilacetona, foi empregado para estudar os íons Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mn /17/.

Existe também na literatura um estudo sinérgico no método de separação por fase única, no qual foram utilizados tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila como agentes quelantes. Este estudo foi desenvolvido por Silva /38/.

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 - MATERIAL

##### III.1.1 - MATERIAL DE VIDRO

Pipetas volumétricas empregadas foram aferidas numa temperatura entre 20-25°C.

Pipetas graduadas foram utilizadas sem aferimento, aceitando-se a precisão de fábrica que é de  $\pm 0,005$  ml para as pipetas de 20 ml, e de  $\pm 0,03$  ml para as pipetas de 10 ml.

Os frascos de separação para técnica de fase única foram feitos a partir de funis de separação de 250 ml, com torneiras de teflon, cortados na parte superior e deixando-os em forma cônica sem tampas.

Os funis que se usam para adicionar a fase única na solução de ruptura, são funis de haste longa, nos quais foram reduzidos os diâmetros de saída, de maneira a deixar sair um fluxo menor de solução. Os dois funis, assim preparados, tinham um tempo de escoamento de 1 minuto, para uma quantidade de 50 ml de água.

#### III.2 - METODOLOGIA

Fizeram-se as leituras fotométricas a comprimento de onda fixo usando os fotômetros Zeiss PMQ II e Beckman DBG. Empregaram-se para todas as medidas espectrofotométricas ce-

las de vidro de 1,00 cm de comprimento.

O espectrofotômetro Zeiss DMR 21 foi utilizado para a obtenção dos espectros dentro da faixa de 320 a 600 nm.

### III.2.1 - SOLUÇÕES DE FASE ÚNICA

As soluções de fase única foram preparadas em duas proporções de componentes. Esta variação foi efetuada para se obter uma melhor solubilidade dos reagentes adicionados. A primeira que se utilizou foi nas proporções 4:10:4 que são respectivamente proporções em mililitros de etanol, álcool amílico e água.

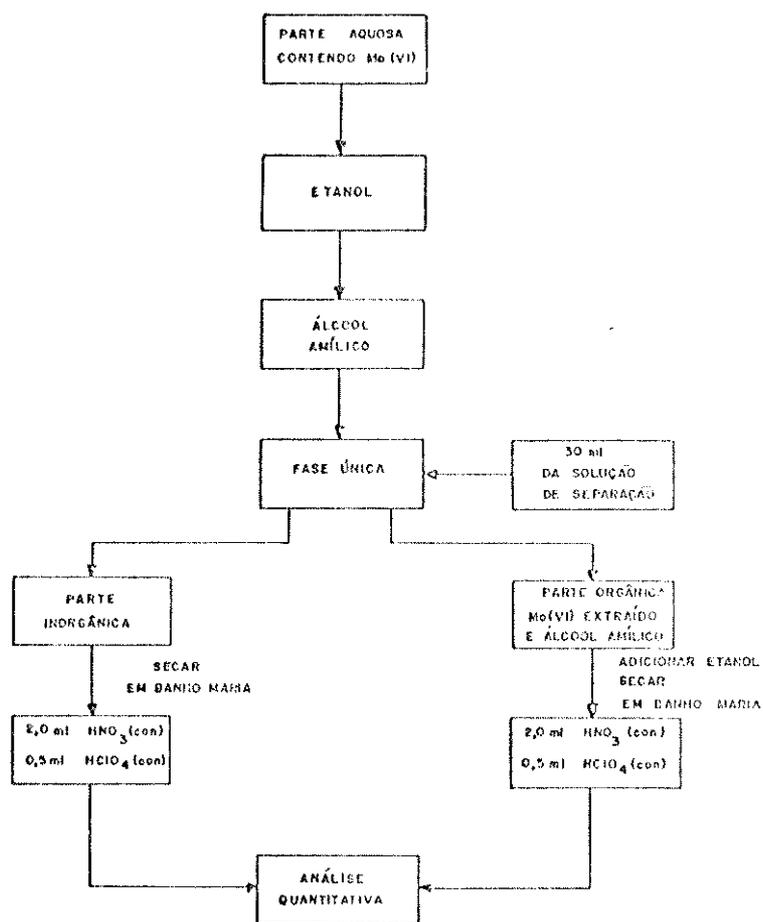
A modificação destas proporções resultou em 8,5 : 10 : 6,0 de relação para o etanol, álcool amílico e água, respectivamente.

## III.2.2 - MÉTODO ANALÍTICO PADRÃO

O diagrama de blocos abaixo é o procedimento que se empregou em todo o trabalho:

FIGURA III.1

*Diagrama de blocos do processo de extração líquido-líquido por fase única.*



## III.2.3 - MODO DE SEPARAÇÃO DA FASE ÚNICA

Entende-se por "solução de separação" a solução, ou água destilada, onde uma certa quantidade invariável (30 ml) resulta na quebra do equilíbrio homogêneo da fase única, gerando uma separação em duas fases, a saber: a fase orgânica que em nosso caso se localiza na parte superior e uma fase inorgânica (aquosa), que em nosso caso se localiza na parte inferior.

Em trabalhos anteriores de fase única /20,37/ foi efetuado um estudo sobre as maneiras de adição da solução de separação para a fase única. Estas duas alternativas são: uma adição da solução de separação sobre a fase única e uma adição da fase única sobre a solução de separação, sendo que os resultados mais reprodutíveis foram achados mediante a segunda alternativa, quer dizer, a adição da fase única na solução de separação; no presente trabalho, foi usado exclusivamente este processo de adição da fase única na solução de separação.

Esta ruptura do equilíbrio homogêneo da fase única efetua-se adicionando a fase única na solução de separação, mediante o uso dos funis de adição com haste longa imersos na solução de separação /17,37/.

### III.3 - ATAQUE DA AMOSTRA APÓS A SEPARAÇÃO

Usou-se uma mistura de ácidos perclórico e nítrico concentrados, em quantidades de 0,5 e 2,5 ml, respectivamente. Os resíduos foram dissolvidos em hidróxido de sódio 1N, levando-se assim todo o molibdênio para a forma de molibdato.

#### III.3.1 - PROCESSO DE ATAQUE

Tratamento geral que foi feito em todas as amostras:

a) as fases, tanto a aquosa como a orgânica, produto da separação da fase única, foram transferidas para bequeres diferentes. A esses bequeres adicionou-se etanol com o fim de eliminar a maior quantidade de álcool amílico, com um aquecimento em banho-maria;

b) uma vez seca, à amostra foram adicionados 0,5 ml de ácido perclórico e 2,5 ml de ácido nítrico concentrado, sendo aquecida novamente numa chapa até evolução de fumos brancos de  $\text{HClO}_4$ ;

c) a amostra foi então resfriada e solubilizada com 5 ml de hidróxido de sódio 1N, neutralizando-se esta solução com 5 ml de ácido clorídrico 1N. Em alguns casos houve necessidade de adicionar 7 ml de hidróxido de sódio à solução da parte aquosa. Mas em todos os casos foram neutralizados com a mesma quantidade de ácido clorídrico.

### III.3.2 - ANÁLISE

As análises quantitativas de molibdênio foram feitas por espectrofotometria, empregando-se como ligante o íon tiocianato. O método consiste no seguinte: Adicionam-se de 10 a 15 ml da amostra a ser analisada num funil de separação de 250 ml. Colocam-se 2,0 ml de ácido clorídrico concentrado, 1,0 ml da solução de sulfato ferroso amoniacal e 3ml da solução de tiocianato de potássio, em seguida mistura-se. A esta solução, juntam-se 3 ml da solução de cloreto estanoso, completando-se com água a um volume final de 25 ml. Adicionam-se exatamente 5 ml de álcool amílico e se agita vigorosamente durante meio minuto; uma vez separadas as duas fases mede-se a absorbância da fase orgânica a 460 nm, obtendo-se assim a concentração da amostra por referência a uma curva de calibração previamente construída.

Este método foi seguido inicialmente segundo San-

dell /34/, mas certos ajustes, visando uma melhoria na reprodutibilidade, tiveram que ser feitos, uma vez que o método acima citado apresenta falhas neste ponto.

O método descrito por Sandell é utilizado comumente em análises de rotina que não necessita de uma alta precisão, porém, no presente trabalho, sentiu-se necessidade de uma maior precisão, devido ao fato de se estar testando o comportamento de molibdênio mediante um novo método de extração.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1 - MONTAGEM DA FASE ÚNICA

##### IV.1.1 - ANTECEDENTES

As características que devem ser levadas em consideração quando se escolhe um solvente extrator, para uma separação líquido-líquido, segundo Y. Markus e A.S. Kertes/22,26/ são as seguintes: estabilidade, viscosidade, volatilidade, miscibilidade em água, constante dielétrica, momento dipolar, inflamabilidade, toxicidade e custo.

É difícil, no entanto, encontrar solventes que cumpram com todos estes requisitos, sendo eles escolhidos, geralmente, em função de uma ou duas propriedades que sejam de alto interesse no estudo que se pretende desenvolver.

Em nosso caso o álcool amílico foi escolhido por diversas razões. A extração de molibdênio, na forma de complexo com tiocianato, permite o emprego de vários solventes /34/ tais como: éter etílico, cicloexanol e álcool amílico. Ora o éter etílico já estaria fora de cogitação, por ter uma alta volatilidade, pois em nosso caso trabalha-se com funis de separação abertos e sua evaporação modificaria sensivelmente a relação de solventes na fase única. O cicloexanol é outro solvente que poderia ter sido usado, mas por comparação com artigos da literatura, verifica-se a existência de mais traba-

lhos com o emprego de álcool amílico. O álcool amílico é razoavelmente miscível em água, (2,67 g/100 ml em água/10/). Este critério, que não é favorável na escolha de solventes extratores na separação mediante duas fases, poderia ser um fator positivo na formação da solução homogênea de fase única.

O segundo critério que se tomou na escolha do solvente, é o fato dele ser estável /27/, não sofrendo reações internas de oxidação ou redução à temperatura ambiente.

Uma maneira de se efetuar uma análise comparativa de solventes, para se verificar o seu grau de volatilidade, é comparar suas pressões de vapor. Aquele que apresenta uma maior pressão de vapor terá proporcionalmente uma maior volatilidade /10/; esta é uma maneira de se aproximar os dados a um comportamento ideal de solventes puros. Isso, no entanto, serve como critério qualitativo de volatilidade, embora a fase única seja uma mistura de solventes e possa apresentar diferenças neste critério

TABELA IV.1

*Temperatura de fusão e pressão de vapor dos possíveis solventes extratores a serem empregados no presente estudo*

COMPOSTO	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	PRESSÃO DE VAPOR (Torr, a 1 atm)
Benzeno	+ 5,5	80,1
Ciclohexanol	+ 6,6	80,7
Álcool amílico	- 117,2	101,7

\* Hodgman /10/.

#### IV.1.2 - DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DE SOLVENTES NA FASE ÚNICA.

Num sistema de três componentes, a variação é definida como:  $F = 5 - P$ , onde  $P$  são os graus de liberdade. Se o sistema consiste em apenas uma fase, irá requerer só quatro variáveis para descrevê-lo. Estas podem ser convenientemente escolhidas como temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e duas relações molares dos solventes ( $X_1$  e  $X_2$ ). Não é possível dar uma representação gráfica completa desse sistema em três dimensões e menos ainda em duas dimensões, conseqüentemente é costume representar o sistema à temperatura e pressão constantes. A variação se torna, então,  $F' = 3 - P$ , de modo que o sistema possui no máximo uma variação igual a 2 e pode ser representado no plano, pelo método gráfico de Gibbs e Roozeboom /36/. Este tipo de representação consiste em se desenhar um triângulo equilátero cujos vértices representem uma constituição de 100% de um dos componentes exclusivamente.

A técnica analítica que se emprega é a de determinar o ponto de opalescência, mediante titulações de uma mistura inicial contendo os dois componentes miscíveis, com o terceiro componente, até chegar-se ao ponto de turbidez/36/, que é o ponto de transição limite entre uma e duas fases.

Para todos os dados obtidos, a água foi empregada como titulante e variou-se as quantidades de componentes na mistura titulada, para se atingir uma maior faixa da curva.

O ponto de opalescência dá o limite, no qual existe um equilíbrio termodinâmico entre uma fase e duas fases /11/.

## IV.1.3 - DIAGRAMA DE FASES

Os dados obtidos mediante as titulações são mostrados a seguir:

TABELA IV.2

*Relação de massas de etanol, álcool amílico e água referentes a titulações de fase.*

*Mistura titulada: etanol - álcool amílico*

*Titulante: água*

Etanol (g)	álcool amílico (g)	água (g)
6,315	1,602	20,15
5,526	2,403	14,25
4,736	3,204	9,982
3,947	4,005	6,119
3,157	4,806	3,334
2,368	5,607	1,517
3,157	1,602	8,215
4,736	1,602	15,18
0,789	1,602	0,718
2,368	0,801	7,037

*Obs.: As massas específicas com as quais se calcularam os valores acima, são dadas para a temperatura de 20°C.*

TABELA IV.3

*Massa específica dos componentes\* da fase única empregada*

Substância	Massa Específica (g / cm <sup>3</sup> )
água	0,998
etanol	0,789
álcool amílico	0,801

\* Lurie J. /15/.

Os dados de massas dos constituintes da fase única foram transformados em porcentagens para obter-se o gráfico de Gibbs e Roozeboon. A temperatura ambiente, na qual foi feito o estudo, variou numa faixa de 18-25°C, sem que nestas mudanças de temperatura se observasse uma irreproduzibilidade dos dados. Este comportamento da fase única (água, etanol, álcool amílico) é considerado satisfatório para dar-se continuidade ao trabalho.

TABELA IV.4

*Porcentagens em massa dos solventes.*

*Mistura titulada: álcool amílico - etanol*

*Titulante: água*

*Técnica: titulação de fases*

Etanol %	álcool amílico %	água %
22,5	5,70	71,8
24,9	10,8	64,3
26,4	17,9	55,7
28,0	28,5	43,5
28,0	42,5	29,5
25,0	59,0	16,0
24,3	12,3	63,4
22,0	7,50	70,5
25,4	51,5	23,1
23,2	7,80	69,0

De posse desses resultados, construiu-se o diagrama ternário apresentado na figura IV.1. Nesse diagrama vê-se que as regiões de uma só fase líquida e de duas fases líquidas são aproximadamente iguais, indicando que podemos manter o nosso sistema facilmente tanto em um, como em outro desses

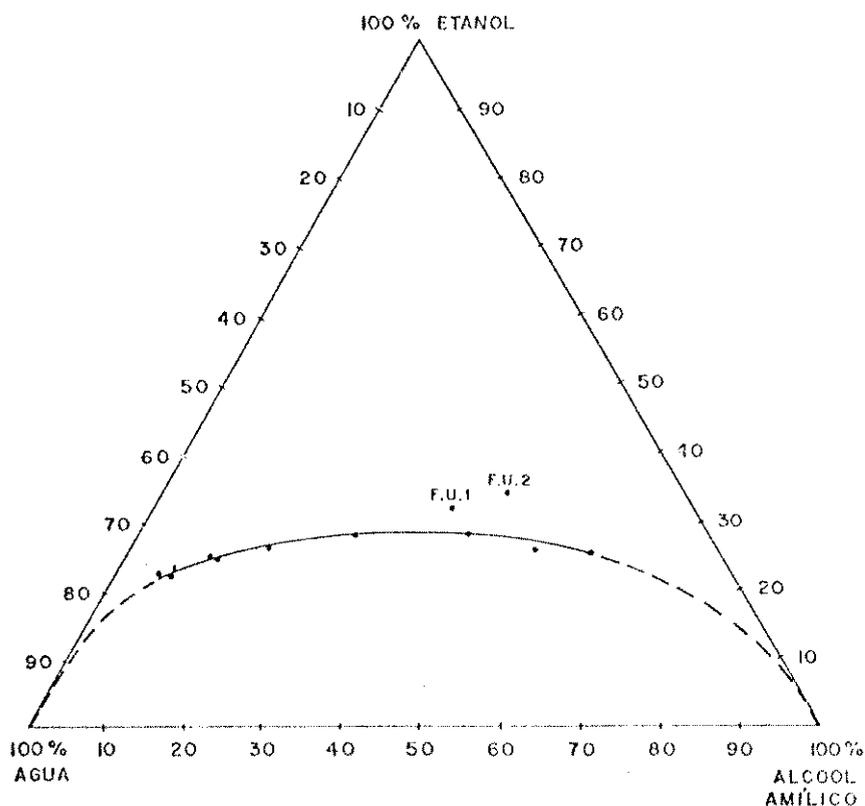
estados de equilíbrio. Seria desvantajoso trabalharmos com um sistema em que uma dessas regiões fosse muito restrita, indicando que o equilíbrio homogêneo mudaria a qualquer momento por um pequeno excesso de algum dos constituintes /37/.

FIGURA IV.1

*Gráfico de "Gibbs Roozeboon"*

*Curva limite de transição -- entre uma fase e duas fases.*

*Sistema: água, etanol, álcool amílico.*



F.U.1 - ponto de fase única formado por:

4 ml de etanol  
10 ml de álcool amílico  
4 ml de água

F.U.2 - ponto de fase única formado por:

8,5 ml de etanol  
10,0 ml de álcool amílico  
6,0 ml de água

A análise desta curva nos indica que não existem a nomalias no sistema de fase única assim formado, implicando, então, que não existe uma interação dos componentes a nível molecular /11/, quer dizer, não se formam novos tautômeros dos solventes na fase única /27/.

Uma quantidade de 2,0 ml de parte aquosa já é sufi ciente para os nossos fins de trabalho. Neste volume poderá colocar-se até 500  $\mu$ g de molibdênio, com quantidades estequiome tricas de tiocianato de potássio, para formar o complexo Mo-(SCN), além de fazê-la aproximadamente 1M em HCl, que é uma boa acidez para se desenvolver a reação; esta quantidade de parte aquosa, no entanto, produz uma fase única que está próxima do ponto de equilíbrio termodinâmico, entre uma e duas fases. Por isto tomou-se um ponto inicial de fase única constituído por 2,0 ml de água, 4,0 ml de etanol e 5,0 ml de álcool amílico; essa solução foi titulada com água, para quebrar o sistema homogêneo e testar-se a sua reprodutibilidade na ruptura de fase única para duas fases.

TABELA IV.5

*Titulação da fase única na relação 2/5/4, para água, álcool amílico e etanol, respectivamente.*

*Volume da F.U.: 11 ml*

*Titulante: água*

*Ponto final da titulação: aparecimento de opalescência na solução*

Titulação	Quantidade de água (ml)
1	2,16
2	2,32
3	2,25
4	2,22

Observando-se esses dados conclui-se que uma fase única assim constituída oferece reprodutibilidade na ruptura, e com uma pequena quantidade de água tem-se a conversão de fase única em duas fases.

A quantidade de água necessária para se realizar a separação é pequena, dando assim a possibilidade de concentrar a parte aquosa mediante evaporação.

Uma fase única com estas características dá a possibilidade de se observar qualquer tipo de influência por evaporação de solventes.

Por testes iniciais que foram feitos com a fase única anterior, em alguns casos uma quantidade de 0,5 ml de KSCN (10%) e 0,5 ml de HCl (37%) precipitava sais de potássio. Por isto, para ter-se uma margem maior de solubilidade dos sais na fase única, duplicou-se as quantidades da fase única

inicial, trabalhando-se com:

*Proporção a - 4 ml de água  
8 ml de etanol  
10 ml de álcool amílico*

Esta proporção dos componentes foi usada nos experimentos iniciais, mas apresentou problemas de precipitação iguais aos da fase única anterior, sendo posteriormente modificada para uma nova proporção:

*Proporção b - 6,0 ml de água  
8,5 ml de etanol  
10,0 ml de álcool amílico*

Fêz-se esta modificação em função da solubilidade de tiocianato de potássio neste meio, isto é, a quantidade de tiocianato solubilizada na fase única, em meio ácido, era pequena quando se empregou a proporção "a", mas com a proporção "b", estas quantidades foram bem mais elevadas, da ordem de 0,3 g de KSCN.

As provas de separação da fase única formada pela proporção "b" foram feitas com 30 ml de água destilada a 37,5°C, apresentando uma ruptura rápida e de início com alguma opalescência que desaparece em pouco tempo (2-3 min). Adicionando-se uma mínima quantidade de eletrólito, esta turbidez desaparece instantaneamente.

Mediu-se os volumes de fases já separadas e obteve-se os seguintes resultados:

TABELA IV.6

*Volumes das fases após a ruptura da fase única.*

*F.U.: 6,0 ml de água*

*8,5 ml de etanol*

*10,0 ml de álcool amílico*

*Solução de separação: 30,0 ml de água*

*Temperatura da F.U. na separação: 37,5°C.*

Parte Orgânica (ml)	Parte Aquosa (ml)
7,0	46,5
7,2	47,0
7,1	47,0

Segundo os autores Y. Marcus e A.S. Kertes /22/, o álcool amílico aumenta a seu volume de maneira diretamente proporcional à diminuição do volume da fase aquosa ácida, quando se têm equilíbrios na separação mediante duas fases, sendo o álcool amílico um dos poucos solventes extratores que tem este comportamento em soluções ácidas clorídricas aquosas. Na fase única o comportamento do álcool amílico é diferente, como pode-se apreciar nos dados anteriores, onde a fase orgânica formada por álcool amílico principalmente, e, mínima de etanol, tem volume menor que o inicial. Isso não foi notado nos sistemas fase única dos trabalhos anteriores /17,37,38/, onde a fase orgânica, após a separação, dá o mesmo volume do solvente extrator contido inicialmente na fase única.

O decréscimo no volume de álcool amílico pode ser devido a duas causas:

a - O álcool amílico tem uma solubilidade alta em

água, o que ocasionaria a sua miscibilidade na fase aquosa;

b - Sendo que nas separações usaram-se funis abertos, não se pode descartar a possibilidade de evaporação do solvente extrator, embora o tempo de separação fosse rápido (1 min).

#### IV.2 - ESTUDO PRELIMINAR

##### IV.2.1 - PROVAS DE LAVAGEM PARA OS RESÍDUOS DA FASE ÚNICA QUE FICAM ADERIDOS AOS FUNIS DE ADIÇÃO E EXTRAÇÃO.

Uma das primeiras provas que se realizou foi a verificação de qual solução iria empregar-se para a lavagem dos funis, quando se realizam as separações por fase única. Esta solução teria que apresentar certas características a saber:

a) Manter o complexo formado na fase em que ele se encontra após a separação, sem ocasionar o transporte do complexo da fase orgânica à fase aquosa;

b) A solução de lavagem terá que ser inativa em relação ao complexo, isto é, não reagir com ele;

c) A solução deverá ser tal que não deixe nenhum resíduo nos funis de separação.

Para efetuar testes quantitativos e observar a influência da solução de lavagem, tomou-se uma quantidade de 50 µg de molibdênio; essa quantidade de molibdênio possibilita uma comparação com dados de separação convencional.

TABELA IV.6a

*Solução de lavagem para limpeza de resíduos nos funis*

<i>F.U.: Mo (VI):</i>	<i>50 µg</i>
<i>KSCN:</i>	<i>0,5 M em F.U.</i>
<i>HCl:</i>	<i>6,0 M em F.U.</i>
<i>água:</i>	<i>0,6 ml</i>
<i>etanol:</i>	<i>4,0 ml</i>
<i>álcool amílico:</i>	<i>5,0 ml</i>

*Solução de separação: 30 ml de água*

<i>Solução de lavagem</i>	<i>Volume (ml)</i>	<i>Extração %</i>
<i>HCl (37%)</i>	<i>3</i>	<i>2,1*</i>
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	<i>3</i>	<i>55,1*</i>

*\* média de duas separações*

Esses resultados, mesmo sendo baixos nas porcentagens de extração, dão uma idéia sobre a influência da solução de lavagem na separação; pode-se apreciar que o ácido clorídrico concentrado evita maior extração, o que impede seu posterior emprego como solução de lavagem. O etanol apresenta rendimentos melhores aos do ácido clorídrico e, além disso, a lavagem é fisicamente boa e os funis ficam limpos, não havendo resíduos da fase orgânica aderidos às paredes dos funis.

Posteriormente, quando os resultados na separação foram maiores a 70%, fêz-se um ajuste na solução de lavagem, visando a ter um meio exatamente igual, em concentração de complexante, e que isso impedisse que o molibdênio fosse descomplexado por um deficit na quantidade de tiocianato. Os resultados não deram diferenças apreciáveis, a respeito das separações nas quais usou-se só etanol. Mesmo assim, mudou-se a so-

lução de lavagem, para obter-se um meio igual em concentração de tiocianato, o que evitaria problemas futuros.

A nova solução de lavagem foi constituída nas seguintes proporções de reagentes:

*4,0 ml de HCl (37%)*

*6,0 ml de KSCN (10%)*

*Completados a 50 ml com água destilada.*

A lavagem era efetuada tomando-se inicialmente 2,0 ml da solução, para a primeira lavagem; uma segunda e terceira lavagem era feita com breves jatos de etanol.

#### IV.2.2 - SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO

Como se sabe que a formação do complexo de molibdênio e tiocianato é favorecida por um meio ácido /8/, pensou-se que uma solução ácida de separação favoreceria a formação do complexo molibdênio e tiocianato, evitando assim a sua decomposição quando ele atravessa a solução de ruptura. Por isso é que foram testadas soluções de separação ácidas.

Esses resultados não foram os esperados, porque presumia-se que uma maior acidez favorecesse a extração, isto porém não aconteceu e o resultado mais alto foi aquele no qual usou-se uma acidez menor; então o comportamento do complexo de molibdênio(VI)-tiocianato em fase única difere no comportamento ao que seria de se esperar na extração convencional.

TABELA IV.7

*Efeito da acidez da solução de separação na extração de molibdênio por fase única.*

*F.U.: KSCN: 0,11M em F.U.  
 HCl: 0,5M em F.U.  
 água: 2,0 ml  
 etanol: 8,5 ml  
 álcool amílico: 10,0 ml  
 Solução de separação: 30 ml*

Quantidade de Mo (VI) ( $\mu\text{g}$ )	Concentração da solução de separação (N) (HCl)	Extração %
300	3	72,5 *
300	0,5	77,5 *
500	1,0	57,5 *
500	- $\delta$	82,4

\* *média de três separações*

$\delta$  *a solução de separação é uma mistura de 20 ml de água saturada em álcool amílico mais 10 ml de água (dest).*

Como a solução de separação não tem analogia com a parte aquosa da extração convencional /17/, os dados anteriores terão que ser interpretados de maneira meticulosa. Dentro do processo de separação por fase única existem tipos de variáveis especiais (suigeneris) que não se apresentam na extração convencional de duas fases.

Uma destas variáveis refere-se ao meio no qual é obtida a espécie molecular a ser extraída posteriormente, já que esta espécie é formada em um meio "semi-polar", entendendo-se assim ao meio que resulta da mistura de uma parte aquosa com uma parte orgânica, por meio de um consolutivo /20/.

Como se observa, poder-se-ia obter fases únicas que abranjam uma faixa muito grande entre a polaridade total da fase aquosa, e uma apolaridade da fase orgânica. (Ex. Benzeno)

Um ambiente com essas características faz com que os complexos formados em fase única não sejam rigidamente dirigidos a tomar formas conformacionais que se adaptem a ambientes polares ou não, porém as suas formas configuracionais poderão variar na sua estrutura, dependendo da fase única que se empregue para a formação do complexo.

Uma segunda variável é a solução de separação, sendo que ela pode determinar uma seletividade na separação.

A forma como a solução de separação age nas separações por fase única poder-se-ia igualar a uma coluna cromatográfica onde são retidas certas moléculas e outras passam rapidamente, porém, a solução de separação poderá dar características seletivas às separações por fase única, dependendo de qual é a constituição da solução de separação.

Para ter-se certeza disto é que foram efetuados os anteriores experimentos, porque não descartamos a possibilidade de que exista uma oclusão dos complexos formados dentro da fase única, e eles sejam levados dentro da fase orgânica, pelo fluxo turbulento que se produz, quando se realiza a separação da fase única.

A análise dos dados anteriores exclui toda possibilidade de oclusão, sendo que estes demonstram uma grande interação entre a fase única e a solução de separação.

Para completar os dados anteriores é que se fez uma

separação empregando-se uma solução de separação (30 ml) de hidróxido de amônia (5N); neste caso houve a decomposição da fase única, dando um precipitado esverdeado.

No trabalho, portanto, foi empregada uma solução de separação formada por uma mistura de 20 ml de água (saturada em álcool amílico) mais 10 ml de água destilada.

#### IV.3 - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

##### IV.3.1 - INTRODUÇÃO

Ao testarmos uma nova técnica para a extração de molibdênio necessitamos de um método de determinação para poder mos avaliar os rendimentos obtidos nas diversas etapas de nos so estudo. De início poderíamos visualizar duas técnicas para realizar essas determinações: a de absorção atômica e a colorimetria.

O emprego da espectrofotometria de absorção atômica foi descartado, de imediato, em virtude de não termos em mãos a lâmpada catódica de molibdênio; de qualquer forma a determinação de molibdênio por absorção atômica parece estar sujeita a diversas interferências /8,9/.

Dos métodos colorimétricos mais usados, dois nos chamaram a atenção de imediato: o método da acetona /33/ e o método de extração do complexo Mo-(SCN) /34/.

O método de extração com tiocianato serviria duplamente: como método de determinação e como método comparativo de extração em relação à técnica de fase única; o método da

acetona teria a grande vantagem de ser mais simples e mais rápido, não necessitando a etapa de extração.

#### IV.3.2 - MÉTODO DA ACETONA

Este método foi desenvolvido por Rascoe Ellis usando acetona como redutor /33/.

Tentou-se inicialmente, empregar este método, no entanto, alguns problemas, que serão expostos a seguir, impediram que este procedimento fosse utilizado. Uma importante conclusão a que se chegou foi que a relação acetona-água influencia na formação do complexo. Esta dependência crítica entre a formação do composto colorido e a solução foi o fator determinante da não utilização do método acetona.

O processo de análise indica que se efetue um aquecimento em balões aferidos, a uma temperatura de 60°C para o desenvolvimento da cor.

No presente estudo, no entanto, isto não foi possível, porque, conforme o método de trabalho anteriormente indicado, (p.20) a amostra deve ser tratada com ácidos perclórico e nítrico, antes de ser efetuada a análise fotolorimétrica. Este ataque deveria ser feito em béqueres para logo ser aquecida a amostra até secura, pois este processo não poderia ser realizado em balões aferidos.

O desenvolvimento da cor do complexo Mo-(SCN) foi feito em béqueres, tapados com vidro relógio e, dependendo da intensidade da cor, estas soluções foram aferidas a diferentes volumes. Desta forma, as leituras das absorbâncias ficavam dentro da faixa de menor erro. Esta mudança na sequência

do trabalho, no entanto, trouxe uma irreproduzibilidade muito grande nas medidas efetuadas, obtendo-se resultados muito desiguais em cada duplicata.

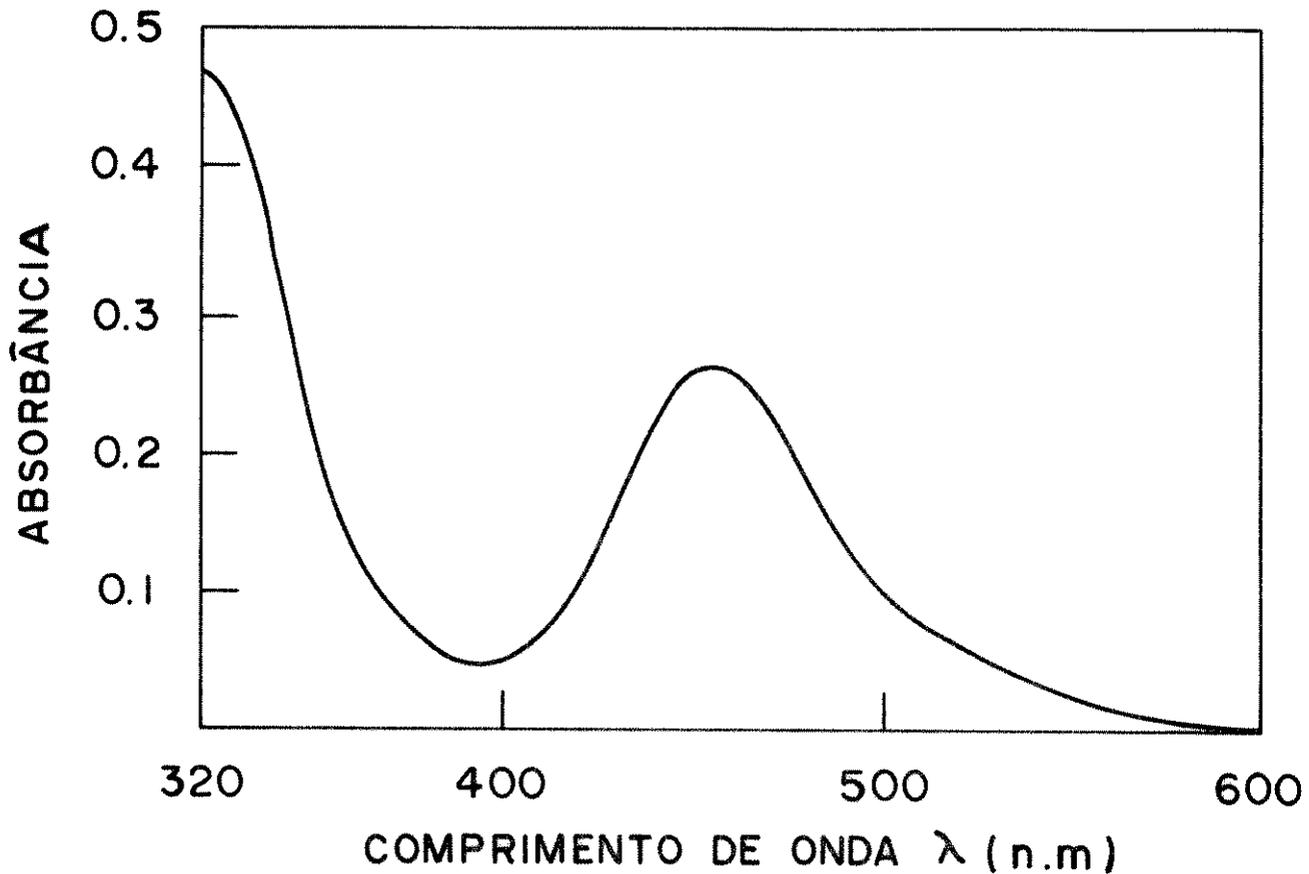
Inicialmente pensou-se que a irreproduzibilidade devia-se a uma possível variação de temperatura, enquanto se desenvolvia a cor em banho maria. Uma vez controlado o problema da temperatura, mediante banho maria com rígido controle de temperatura, observou-se que continuavam os problemas de irreproduzibilidade.

Tirou-se um espectro de absorção de uma amostra, preparada conforme explica o método de Rascoe Ellis /33/, para ver o formato e conferir se 420 nm é o comprimento de onda onde o complexo Mo-(SCN) tem máxima absorvência.

Pelo espectro nota-se que a absorvência máxima está em 460 nm, e é neste comprimento de onda onde terá que se realizar as leituras fotocolorimétricas /7/ e não em 420 nm como indica o autor /33/. Esta mudança do comprimento de onda poderia ser atribuída à alta irreproduzibilidade observada no método colorimétrico da acetona. Modificou-se, porém, o comprimento de onda em razão das leis fotocolorimétricas /7,42/ as quais indicam que devem ser tomadas as leituras no comprimento de onda onde a absorvência seja máxima.

FIGURA IV.2

*Espectro do complexo Mo-(SCN) (método da acetona)*  
 - Espectro tirado seguindo o método de Rascoe Ellis, a solução aquecida em balão volumétrico de 50 ml de tampa esmerilhada.



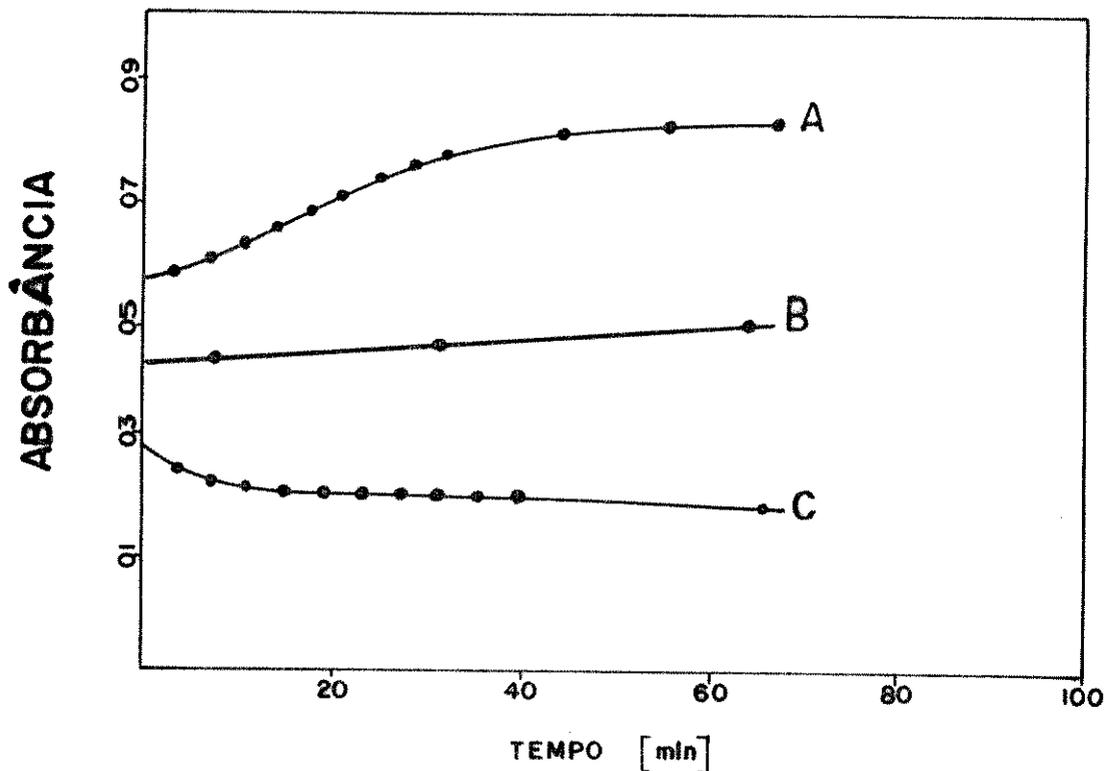
Mo (VI): 150  $\mu\text{g}$   
 HCl (1N): 10 ml  
 acetona: 15 ml  
 KSCN (10%): 3,0 ml  
 Volume final da solução: 50 ml

Na tentativa de acertar-se o processo para ter-se um método reproduzível é que se fez um estudo cinético para amostras que foram completadas a 50 ml com diferentes soluções.

Os resultados mostram curvas (tempo x absorbância) com inclinações diferentes e absorbâncias, a tempo zero, diferentes, mesmo tratando-se de quantidades iguais de molibdênio.

FIGURA IV.3

*Variação da absorbância no método da acetona, em função do tempo e de diferentes soluções para completar o volume a 50 ml.*



Mo (VI): 200  $\mu$ g  
 HCl (1N): 10 ml  
 acetona: 15 ml  
 KSCN (10%): 3,0 ml  
 $\lambda$ : 460 nm

A – completados a 50 ml com uma mistura acetona/HCl (1N) 1:1 em volume  
 B – completados a 50 ml com sol. de SnCl<sub>2</sub> em HCl (1N)  
 C – completados a 50 ml com HCl (0,5N)

As curvas cinéticas anteriores indicam claramente a dependência entre a absorbância do composto colorido e a solução.

No primeiro caso em que se completou com uma mistura de ácido clorídrico e acetona, para manter a relação água-

acidez-acetona, tem-se uma inclinação positiva, o que sugere que o complexo colorido Mo-(SCN) vai se formando em função do tempo, aumentando o número de centros absorventes /3,4/, o que logicamente incrementa a absorbância.

No segundo caso adicionou-se um redutor (cloreto estanoso) e o incremento da absorbância em função do tempo é menor, mas também existe um aumento da absorbância que impede o uso deste processo de aferimento.

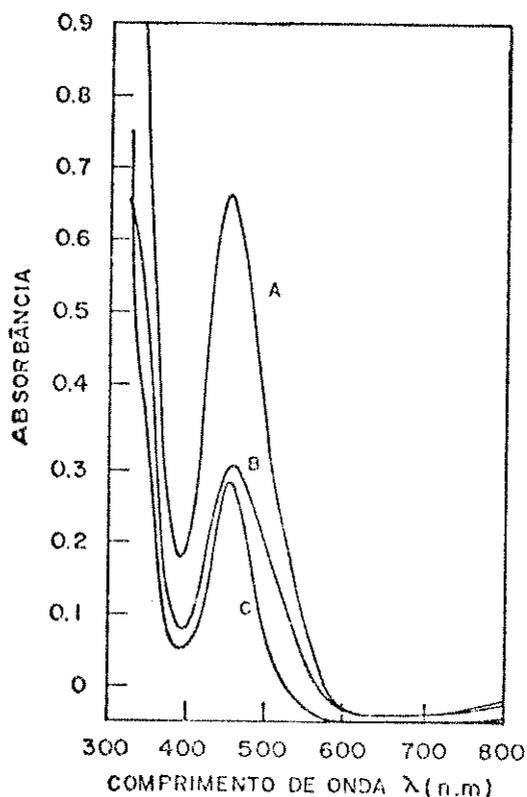
Finalmente, no terceiro caso, onde é diminuída a relação acetona-água, tendo-se adicionado mais água, a curva tem um decréscimo da absorbância em função do tempo. Isto indica que o composto colorido Mo-(SCN) está se decompondo, ou transformando-se em um outro complexo que não apresente absorbância máxima a 460 nm de comprimento de onda /33/.

Com estes dados em mãos tem-se argumentos sólidos para descartar-se o uso do método da acetona como método de análise em nosso estudo.

São expostos a seguir espectros de absorção do complexo Mo-(SCN) em diferentes meios, apreciando-se que as suas absorbâncias máximas estão em 460 nm de comprimento de onda.

FIGURA IV.4

*Espectros de Mo-(SCN) (método da acetona) para soluções em diferentes meios.*



Mo (VI): 250 µg

HCl (1N): 10 ml

acetona: 15 ml

KSCN (10%): 3,0 ml

A - adicionaram-se 2 ml de mistura acetona:ácido:água (1,5 : 1 : 2)

B - adicionaram-se 2 ml de água

C - adicionaram-se 2 ml de acetona

A máxima absorvância ocorre no meio original, ou seja, um meio constituído por 33% de acetona em volume, dando uma cor laranja; quando se tem um meio com menor conteúdo na percentagem de acetona, 32% em volume, a cor é vermelha, e com 34% de acetona a cor é amarela.

Estes espectros confirmam que o maior problema no "método de análise da acetona" é que a absorvância do compos-

to colorido muda de maneira crítica em função do meio. É interessante notar que, mesmo que as soluções tenham cores diferentes, a máxima absorbância está em 460 nm de comprimento de onda.

Dos espectros anteriores e das curvas cinéticas pode-se concluir que a grande irreprodutibilidade no método da acetona está condicionada a distintas reações possíveis, entre o molibdênio, o tiocianato e a acetona.

Um estudo mais detalhado sobre os tipos de reações e o comportamento do meio, já seria motivo de um outro trabalho de tese. No entanto, como método analítico para a determinação de molibdênio, está fora de possibilidades para o presente estudo.

#### IV.3.3 - MÉTODO DE TIOCIANATO POR EXTRAÇÃO COM ÁLCOOL AMÍLICO

O método que foi seguido é o descrito por Sandell /34/. A quantidade da amostra que pode ser detectada está na faixa de 5-50  $\mu\text{g}$  (1-10 ppm). O solvente extrator é o álcool amílico (5 ml). A cor do complexo é desenvolvida em meio ácido (HCl) e emprega-se  $\text{SnCl}_2$  como redutor. Também é necessária a presença do cátion  $\text{Fe(II)}$  que serve como tampão Redox /31/; o complexante do molibdênio é o ânion tiocianato.

O método é comumente usado em análise de rotina, em aços e ligas de molibdênio.

## IV.3.3.1 - ESTUDO DA ORDEM DOS REAGENTES

Este estudo foi realizado para ter-se um critério mais preciso sobre a seqüência na qual deveriam ser colocados os reagentes.

Num trabalho anterior de Silva\*, foi visto que no método de análise de níquel com dimetilglioxima, segundo Sandell /34/, a ordem de adição dos reagentes está trocada, e seguindo a ordem do autor existem problemas com a reprodutibilidade do método, o que não acontece quando a seqüência de adição dos reagentes é mudada. Isto levou a que o nosso primeiro intento no estudo do método seja a seqüência de adição de reagentes, porque, também em nosso trabalho, foi notada uma irreprodutibilidade nas primeiras análises efetuadas.

O método de Sandell /34/ não esclarece se a seqüência por ele apresentada deve necessariamente ser seguida.

Foram testadas 5 seqüências possíveis, analisando-se as suas absorvâncias a 460 nm de comprimento de onda, e as suas características na estabilidade da cor durante 15 minutos, que é um tempo razoável para tomar-se as medidas quando se está fazendo uma análise deste tipo.

A tabela IV.8 mostra interessantes resultados a respeito das seqüências de adição; uma conclusão importante é que a seqüência original do método colorimétrico para a determinação de Mo, segundo Sandell, terá que ser rigidamente seguida.

---

\* Comunicação pessoal.

TABELA IV.8

Seqüências de adição de reagentes, Método do tiocianato.

Mo (VI): 30  $\mu$

$\lambda$  : 460 nm

Seqüên- cia nº	Reagentes		Absorbância a tempo zero	Absorbância após 15 min
1*	Amostra de Mo (VI)	HCl Fe(II)	0,812	0,810
2	Amostra de Mo (VI)	KSCN HCl	0,700	0,685
3	Amostra de Mo (VI)	Fe(II) HCl	0,650	0,642
4	HCl	Fe(II) KSCN	0,821	0,563
5	HCl	Fe(II) Amostra de Mo (VI)	0,810	0,650

\* Seqüência original do próprio método de Sandell /34/.

Uma outra conclusão é no que se refere à estabilidade do composto colorido, sendo que o complexo formado na sequência original é o único que tem estabilidade em função do tempo.

Para ter-se uma maior visão, fez-se um estudo cinético da sequência 1. Assim pôde-se apreciar a estabilidade do complexo durante um período de tempo grande. É preciso esclarecer que o tempo chamado de "tempo zero" é a medida efetuada após 10 min da extração. Este é o tempo cronometrado no qual se separam as fases e faz-se limpeza na haste do funil de separação para deixar escoar a parte orgânica e a transferência para a cela de medição, e em todo este processo de manipulação da amostra tardava-se os 10 min mencionados anteriormente.

A tabela IV.9, de estabilidade da ordem de reagentes, dá uma idéia muito clara sobre a estabilidade, e conclui-se que o complexo colorido de Mo-(SCN) é muito estável numa faixa bastante grande de tempo.

Após realizar-se o estudo na sequência de adição no método do tiocianato, ainda se tinha problemas na análise quantitativa e estes problemas apresentaram-se quando o molibdênio, uma vez separado mediante fase única e tratado com uma mistura de ácidos nítrico e perclórico, era analisado nos resíduos das duas fases, pelo que foi decidido realizar um estudo metuculoso do método, já que um estudo deste tipo dará uma idéia mais real do comportamento do molibdênio em duas fases, e poderá ter-se em mãos um método quantitativo com alta reprodutibilidade.

TABELA IV.9

*Estabilidade da ordem de reagentes, seqüência original, método de tiocianato.*

*Seqüência nº 1:*

<i>Mo (VI):</i>	<i>30 µg</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>2,0 ml</i>
<i>Fe(II) 0,025 M em ácido sulfúrico (0.2 M):</i>	<i>1 ml</i>
<i>KSCN (10%):</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>SnCl<sub>2</sub> 0.53 M em HCl (1N):</i>	<i>3,0 ml</i>

*Solvente extrator*

<i>Álcool amílico:</i>	<i>5,0 ml</i>
------------------------	---------------

<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorbância</i>
0*	0,817
10	0,810
20	0,818
30	0,812
40	0,820
50	0,811
60	0,812
80	0,820
90	0,820

\* tempo zero: 10 min após a separação de fases.

#### IV.3.3.2 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DOS ÍONS Fe(II) e Fe(III) NO MÉTODO DO TIOCIANATO

A presença do Fe(II) no método colorimétrico de análise é um ponto empírico explicado por Sandell; D.D. Perrin /31/, concluiu que na ausência do ferro, a metade do molibdênio (VI) é reduzido ao estado tri-valente.

Frisou-se no capítulo II que a diferença entre os métodos de Sandell /34/ e de Hurd-Allen /12/ consiste na pre-

sença do íon Fe(II) empregado no método de Sandell. "O efeito do ferro é grande. Para uma quantidade maior de 4  $\mu$ g de molibdênio uma quantidade variável entre 0,5 - 1,0 mg de ferro deve estar presente para se desenvolver totalmente a intensidade da cor. Com 10 - 30 mg de ferro não se observa uma mudança na cor. Este fenômeno se faz mais acentuado quanto maior a quantidade de molibdênio que se tenha" /34 p. 456/.

Amostras contendo 30  $\mu$ g de Mo (6 ppm) foram analisadas da seguinte maneira: na primeira, colocou-se os reagentes seguindo a sequência 1, excluindo-se o Ferro(II). Em outro funil de separação, foram colocados todos os reagentes incluindo-se também o Ferro(II), seguindo a sequência 1; ambas amostras foram extraídas com 5,0 ml de álcool amílico e medidas as absorvâncias a 460 nm.

A absorvância da solução que contém ferro(II) apresentou 28,4% a mais que a absorvância da solução que não continha ferro(II). Esclarecemos que as duas separações foram deixadas em repouso durante 10 minutos. Este tempo é chamado de "tempo de repouso", e é o tempo mínimo para que as duas fases fiquem límpidas, sem turvação após a separação.

TABELA IV.10

*Comparação de métodos com Fe(II) e sem Fe(III).*

*Mo (VI):* 30 µg

*Seqüência de reagentes:* 1

*Solvente extrator*

*Alcool amílico:* 5,0 ml

*Comprimento de onda:* 460 nm

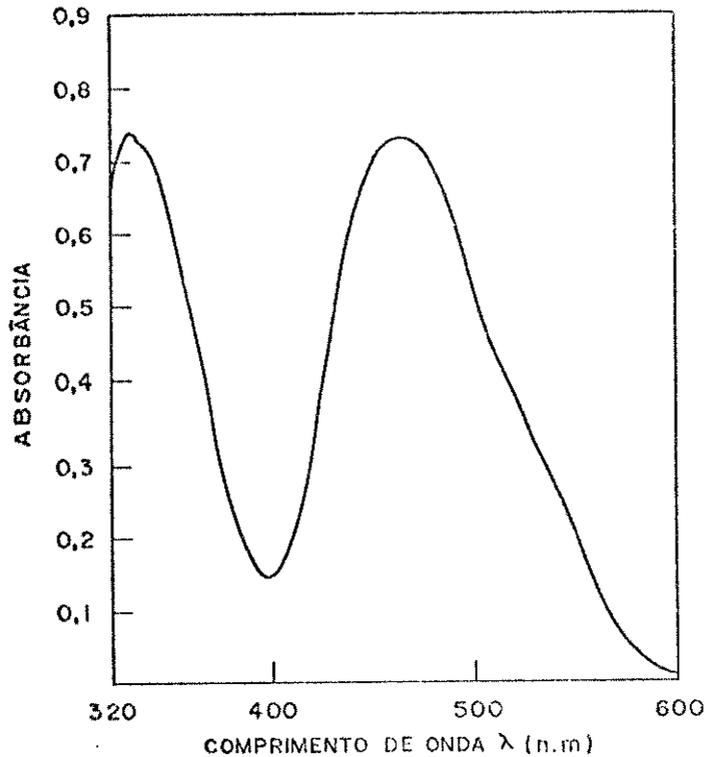
Absorbância (A <sub>1</sub> ) método com Fe(II)	Absorbância (A <sub>2</sub> ) método sem Fe(II)	Decrêscimo % $\frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100$
0,817	0,585	28.4
0,810	0,583	28.0

Estes dados condizem com os da literatura anteriormente citada /31,34/, onde se explica que a presença de Fe(II) aumenta a intensidade da cor do complexo de molibdênio-tiocianato.

O espectro do complexo colorido Mo-(SCN), formado sem a presença de ferro não acusa nenhuma diferença no formato com espectros de molibdênio-tiocianato, formados na presença de Fe(II).

FIGURA IV.5

*Espectro do Mo-(SCN), método do tiocianato, sem Fe(II).*



Mo (VI): 30 µg  
 HCl (37%): 2,0 ml  
 KSCN (10%) P/v: 3,0 ml  
 Sn Cl<sub>2</sub> 0,53M em HCl (1N): 3,0 ml

*Solvente extrator*

Álcool amílico: 5,0 ml

O fato de ter-se uma absorbância maior, no método que contém ferro(II), explica que o ferro(II) estaria atuando como um tampão Redox.

Como são provavelmente muitas as reações que se dão para a formação do complexo colorido de Mo-(SCN) /31,34/, foi efetuado um estudo sobre o "tempo de repouso", porém, nesse tempo todas essas reações terão acontecido totalmente.

Para determinar a influência deste tempo de repouso, tomou-se duas amostras contendo quantidades de molibdênio

iguais às da experiência anterior, seguindo a sequência 1 e sem colocar Fe(II).

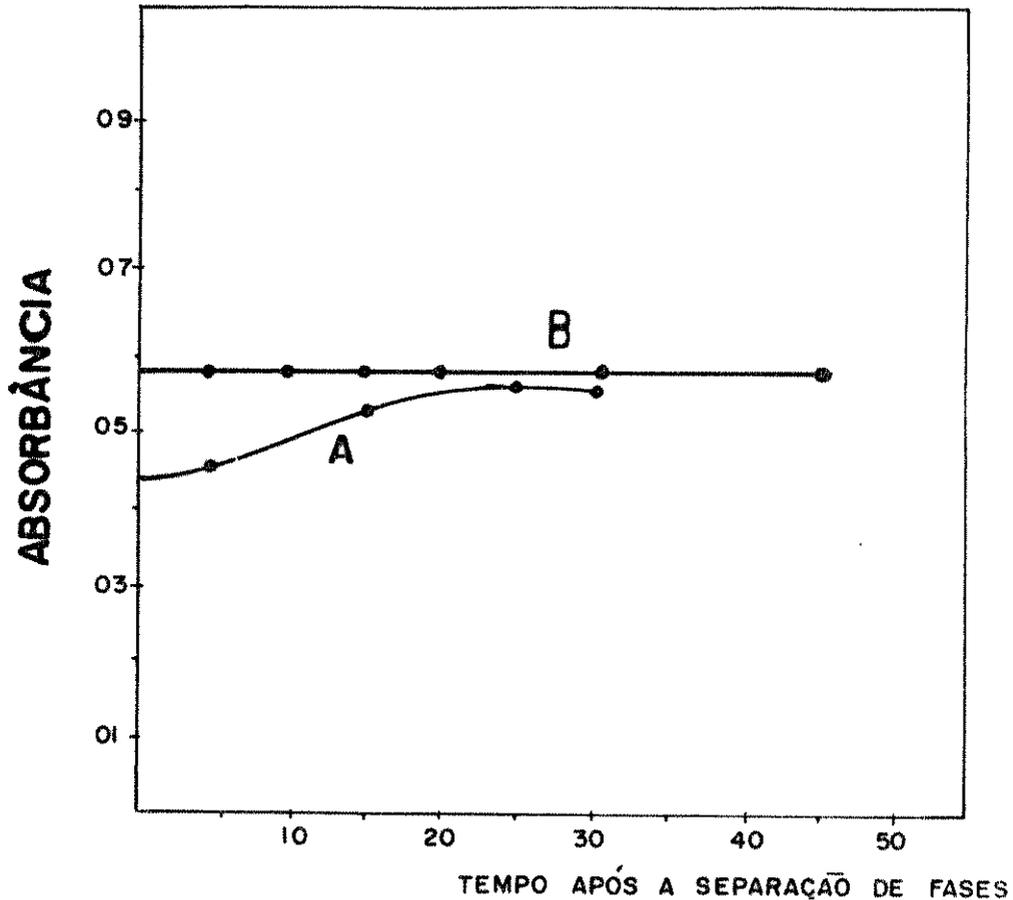
Na primeira amostra não se deixou o tempo de repouso, na segunda deixou-se o tempo normal de repouso (10 min).

Os dados obtidos são mostrados nas curvas cinéticas seguintes. Por elas, concluímos que para se obter uma estabilidade do composto colorido, há necessidade de se padronizar um tempo de repouso, já que, como se vê, ele influenciará na absorbância.

FIGURA IV.6

*Curvas cinéticas sem Fe(II)*

*Influência do tempo de repouso - método do tiocianato.*



Mo (VI):	30 $\mu$ g	[min]
HCl (37%):	2,0 ml	
Fe(II) 0,025 M em $H_2SO_4$ 0,2 M:	1,0 ml	
KSCN (10% P/v):	3,0 ml	
$SnCl_2$ 0,53 em HCl (1N):	3,0 ml	

Solvente extrator

Álcool amílico:	5,0 ml
-----------------	--------

A - Separação rápida das duas fases, sem tempo de repouso

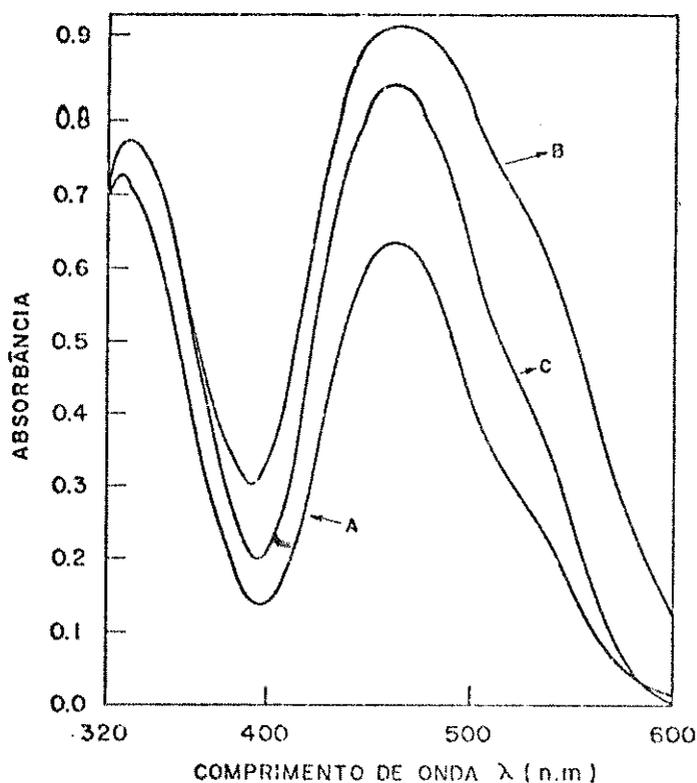
B - Separação após um tempo de repouso de 10 min.

A curva na qual foi feita a separação rápida das fases, sem deixar o tempo de repouso, sofre ascensão, sugerindo que o complexo de molibdênio-tiocianato está se formando.

Foram tirados espectros para as duas amostras, contendo 30  $\mu\text{g}$  de molibdênio, incluindo-se íon  $\text{Fe(II)}$ . Ambas se-parações sem tempo de repouso. Para uma delas também foi ti-rado o espectro depois de 4 horas.

FIGURA IV.7

*Espectros de Mo-(SCN) em álcool amílico, sem tempos de repouso, na presença de Fe(II).*



Mo (VI):	30 $\mu\text{g}$
HCl (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.2 M:	1,0 ml
KSCN (10% P/v):	3,0 ml
$\text{SnCl}_2$ 0,53 M em HCl (1N):	3,0 ml

Solvente extrator

Álcool amílico:	5,0 ml
-----------------	--------

A — Espectro tomado imediatamente após a extração, sem tempo de repouso

B — Duplicata de A

C — A mesma amostra do espectro B com 4 horas entre a extração e a leitura espectroscópica.

Os espectro de Mo-(SCN) sem tempo de repouso, na presença de Fe(II), mostram uma irreprodutibilidade acentuada, sendo que as absorbâncias a 460 nm entre duplicatas diferem muito uma da outra.

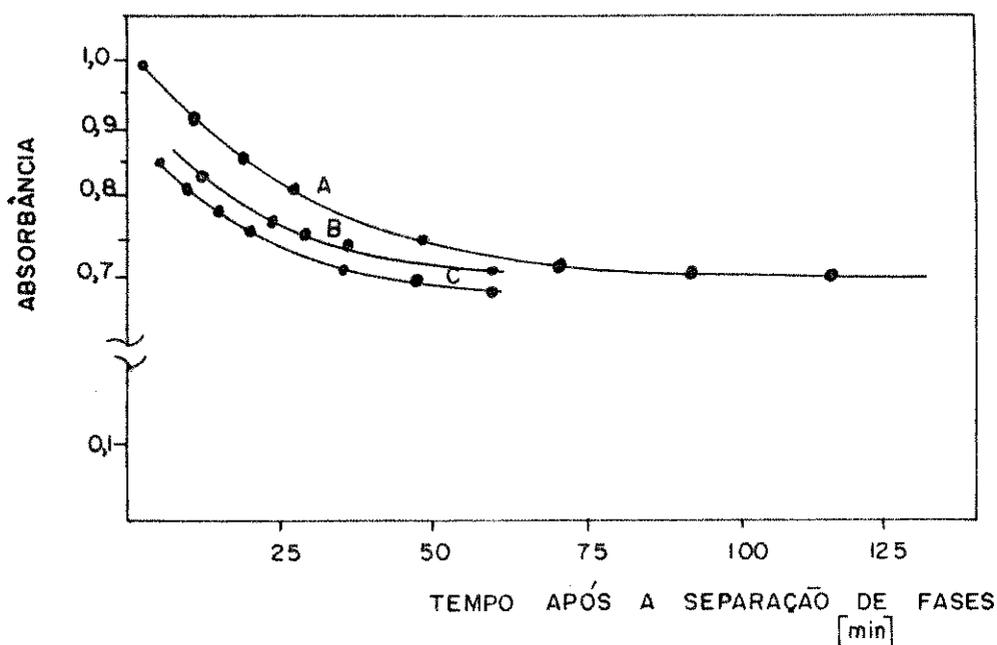
Esses dados sugerem que existe uma transformação do complexo Mo-(SCN), em função do tempo, quando o complexo é extraído sem tempo de repouso.

Um resultado que confirma a transformação do complexo Mo-(SCN) é que a mesma amostra (B), depois de um tempo de 4 horas, apresenta um espectro de absorção com bandas, cujos máximos são menores que os máximos do espectro inicial.

Dados obtidos para amostras igualmente preparadas são apresentadas nas curvas cinéticas, obtendo-se estes gráficos para análises sem tempo de repouso, mas contendo Fe(II).

FIGURA IV.8

Curvas cinéticas de Mo-(SCN) em álcool amílico, sem tempo de repouso, na presença de Fe(II).



Mo (VI): 30  $\mu$ g  
 HCl (37%): 2,0 ml  
 Fe(II) 0,025 M em  $H_2SO_4$  0,2 M: 1,0 ml  
 KSCN (10% P/v): 3,0 ml  
 Sn  $Cl_2$  0,53 M em HCl (1N): 3,0 ml

Solvente extrator

Álcool amílico: 5,0 ml

A – separação de fases 2 min.

B – separação de fases 1 min.

C – separação de fases 30 s.

\* Os valores maiores que 0,99 de absorvância não foram utilizados.

Os decaimentos que se observam nessas curvas indicam uma instabilidade inicial com complexo colorido de Mo-(SCN) seguida de uma estabilização, mas em tempos diferentes.

Os tempos de repouso e a presença de ferro(II) são dois fatores, como se pode notar, que afetam a reprodutibilidade do método colorimétrico, confirmando, dessa maneira, tra

balhos anteriores /14,31/.

O molibdênio no estado tri-valente não dá compostos coloridos com o tiocianato. Porém, como a redução de molibdênio (VI) a molibdênio (V) não é quantitativa /29/, isso explicaria porque as absorbâncias das duplicatas são diferentes, e as relações de absorbâncias em 460 nm não são constantes.

O interessante do método é o fato de que o complexo colorido Mo-(SCN) estabiliza-se com o tempo, dando absorbâncias constantes a partir de 80 min, mesmo sendo o método irreprodutível. As experiências seguintes visaram uma melhoria da reprodutibilidade.

A cor do complexo Mo-(SCN) é laranja. Como no método emprega-se Fe(II) é possível que possa formar-se o complexo Fe-(SCN); no entanto, para se formar este complexo de cor "vermelho sangue" o ferro deverá estar no estado de oxidação três  $[\text{Fe(III)}]$ , ainda que a possibilidade seja pequena, porque existe um redutor forte,  $\text{SnCl}_2$ . Mesmo assim não se exclui esta alternativa e, por isto, foram efetuados estudos com ferro(III).

#### IV.3.4 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO FERRO NO MÉTODO DE TIOCIANATO.

Tomou-se exatamente os mesmos tempos de agitação e repouso nestas práticas. Elas eram de amostras branco, quer dizer, sem a presença do molibdênio. Deste modo poder-se-ia observar o comportamento do ferro.

TABELA IV. 11

Comportamento do íon Fe(III) no método do tiocianato

Amostra branco: 10 ml de água destilada  
 HCl (37%): 2,0 mL  
 Fe(II) 0,025 M em  $H_2SO_4$  0,2 M: 1,0 mL  
 KSCN (10% P/v): 3,0 mL  
 Sn  $Cl_2$  0,53 M em HCl (1N): 3,0 mL  
 Solvente extrator  
 Alcool amílico: 5,0 mL

Prova n°	Tempo de agitação inicial das duas fases (min) *	Tempo de descoloração (min) $\delta$	Tempo de 2ª agitação (seg) $\pi$	Tempo de descoloração final (min)
1	2,0	4,0	15	3,5
2	2,0	7,0	15	6,0
3	2,0	5,0	15	5,0

\* Apresenta uma cor vermelha escura na fase orgânica.

 $\delta$  É o tempo em que as duas fases ficam ainda semi-turvas, porém sem nenhuma cor. $\pi$  Aparece novamente a cor vermelha escura na fase orgânica.

Foram medidas também as absorbâncias das provas 1 e 2, após o segundo tempo de descoloração, a 460 nm, dando 0,043 e 0,038 unidades.

A cor vermelha é devida à presença de ferro (III); este reagiria com o tiocianato sendo facilmente identificado, porque o composto produzido tem uma alta sensibilidade. A sensibilidade da reação é de 0,25 µg de Fe(III) /34/ na proporção de 1:200.000.

Sugere-se também que este complexo avermelhado possa ajudar a extração do molibdênio, após o que, por equilíbrio, o complexo voltaria à fase aquosa.

Como o resultado das experiências anteriores, tomou-se um tempo de repouso de 15 min antes de serem feitas as leituras da absorbância.

#### IV.3.4.1 - ADIÇÃO DE HIDROXILAMINA COMO SEGUNDO REDUTOR

Como foi visto anteriormente, existe um composto colorido de ferro que é extraído pelo álcool amílico e após algum tempo este complexo volta para a fase aquosa. Existe a possibilidade de que, na presença de um novo redutor a mais, este complexo vermelho não se forme. A isto deve adicionar-se que a redução do molibdênio não é quantitativa /29/, porém, na presença de um novo redutor, é possível que a redução seja quantitativa.

O novo redutor que seria usado além do cloreto estânico, teria que apresentar certas características:

a - ser solúvel na fase orgânica;

b - não absorver a 460 nm, para não modificar as leituras de absorbância do complexo Mo-(SCN);

c - evitar a formação do complexo vermelho de Fe-(SCN).

Um redutor que mais se adaptou às nossas exigências foi a hidroxilamina, como se poderá observar nas experiências posteriores.

Seguindo a ordem de adição dos reagentes abaixo mencionados, foram feitas experiências com amostra branco, para avaliar o comportamento da hidroxilamina. Estas experiências foram efetuadas na presença de Fe(III), para ver-se como atua a hidroxilamina frente ao complexo vermelho estudado anteriormente.

- Seqüência de adição. Novo redutor na presença de Fe(III).

<i>Amostra branco (sem Mo):</i>	5,0 ml de água destilada
<i>HCl (37%):</i>	2,0 ml
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M:</i>	1,0 ml
<i>Fe(III) 1% P/v:</i>	1,0 ml
<i>Hidroxilamina 10% P/v:</i>	1,5 ml
<i>KSCN 10% P/v:</i>	3,0 ml
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	3,0 ml

*Solvente extrator*

<i>Álcool amílico:</i>	5,0 ml
------------------------	--------

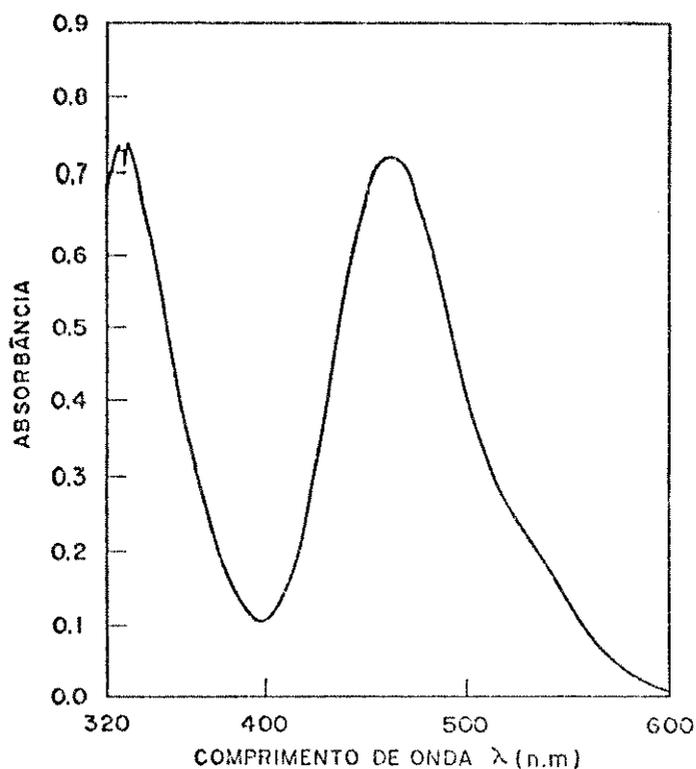
Antes de serem efetuadas as análises cinéticas, para observar a influência da hidroxilamina, foi tirado um espectro do complexo de Mo-(SCN), na presença de hidroxilamina, extraído por álcool amílico. Assim, poder-se-ia observar qual o comprimento de onda onde se dá a maior absorção, e também o espectro acusaria qualquer alteração na estrutura da espécie

Mo-(SCN) extraída pelo álcool amílico na presença de hidroxilamina.

FIGURA IV.9

*Método do tiocianato modificado*

*Espectro de Mo-(SCN), extraído com álcool amílico, na presença dos redutores Sn Cl<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub>OH.HCl*



Mo (VI):	30 µg
HCl (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M:	1,0 ml
Hidroxilamina (10% P/v):	1,5 ml
KSCN (10% P/v):	3,0 ml
Sn Cl <sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):	3,0 ml

*Solvente extrator*

Álcool amílico:	5,0 ml
-----------------	--------

O espectro anterior não indica que a presença de hidroxilamina, como novo redutor além de Sn Cl<sub>2</sub> no método colorimétrico, tenha modificado a espécie colorida extraída mediante o álcool amílico, porém, o emprego da hidroxilamina te

ve um comportamento conforme o esperado, não modificando a espécie colorida de molibdênio a ser extraída, e não apresentando nenhuma interferência detectável pelo espectro, o que favorece a sua utilização no método colorimétrico.

As máximas absorções são em 460 nm e 350 nm, sendo que esta última não foi levada em conta para a análise colorimétrica, pelo fato de ser muito próxima ao ultra violeta e estar no fim da faixa da fonte de emissão, que no caso foi a lâmpada de tungstênio.

Conclui-se pelo espectro que a análise colorimétrica seja feita em 460 nm.

Uma amostra branco foi extraída com álcool amílico e realizado um estudo cinético para ter-se conhecimento sobre a influência do tempo de repouso, quando se extrai Mo-(SCN) na presença dos redutores  $\text{Sn Cl}_2$  e  $\text{NH}_2 \text{OH} \cdot \text{HCl}$ .

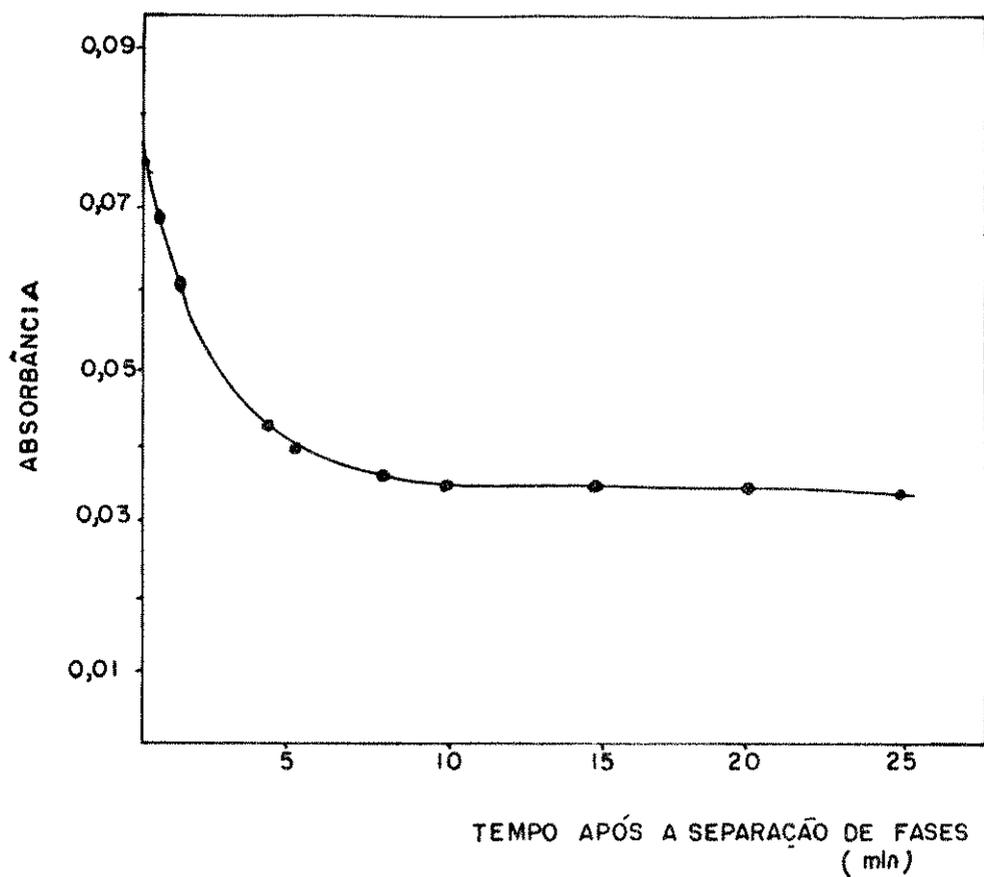
Da curva cinética pode-se concluir que o tempo de repouso pode ser diminuído de 15 min a 10 min e que a presença do íon Fe(III) não interfere no método.

Nas experiências anteriores (Fig.IV.6, Tab. IV.9) demonstrou-se que um tempo de repouso de 15 min era aconselhável para ter-se leituras de absorbância que fossem boas. A curva cinética posterior mostra que o tempo onde se atinge leituras da absorbância, que são estáveis, é de 10 minutos.

FIGURA IV.10

*Método do tiocianato modificado*

- Curva cinética de amostra branco, sem tempo de repouso e na presença de Fe(III).



*Amostra branco*

HCL (37%): 2,0 ml

Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M: 1,0 ml

Fe(III) (1% P/v): 1,0 ml

Hidroxilamina (10%) P/v: 1,5 ml

KSCN (10%) P/v: 3,0 ml

Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCL (1N) 3,0 ml

*Solvente extrator*

Álcool Amílico: 5,0 ml

Como a absorvância da fase orgânica após 10 min da separação de fases é de 0,035 unidades, isso sugere que o Fe(III) não foi extraído na forma de complexo com tiocianato

em quantidade significativa e o decaimento na absorbância durante os 10 min iniciais poderia ser devido à redução de uma pequena quantidade de Fe(III)-(SCN) formado e reduzido na fase orgânica, pela presença de hidroxilamina no álcool amílico.

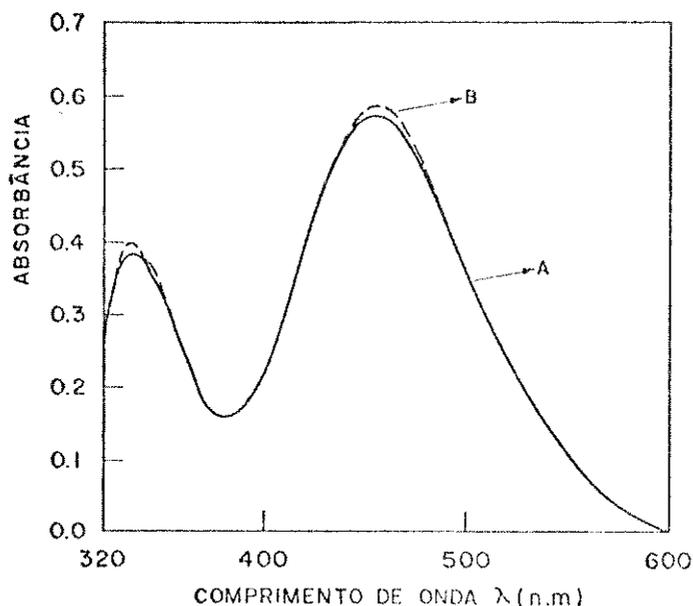
Com 30 µg de molibdênio fez-se uma extração, seguindo o método do tiocianato modificado, para obter-se espectros e observar-se a estabilidade do complexo de Mo-(SCN).

O primeiro espectro foi efetuado sem tempo de repouso, e o segundo espectro após 6 horas da separação das fases.

FIGURA IV.11

*Método do tiocianato modificado*

*- Espectros de Mo-(SCN), na presença de hidroxilamina.*



Mo (VI):	30 µg
HCl (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M:	1,0 ml
Hidroxilamina (10%) P/v:	1,5 ml
KSCN (10%) P/v:	3,0 ml
Sn Cl <sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):	3,0 ml

*Solvente extrator*

Álcool amílico:	5,0 ml
-----------------	--------

A - Espectro tirado da amostra sem tempo de repouso.

B - Espectro da mesma amostra após 6 horas da separação das fases.

Estes espectros mostram que o tempo de repouso, no método modificado, não tem uma atuação muito grande, como no método do tiocianato sem a presença de hidroxilamina.

Pode-se ver que o espectro após 6 horas da separação tem um incremento muito pequeno, em 460 nm, que é o comprimento de onda que interessa.

É necessário esclarecer que neste e em todos os outros casos em que foram feitas medidas colorimétricas o volume total da parte aquosa foi invariavelmente de 25 ml.

Uma amostra contendo 30  $\mu\text{g}$  de Mo(VI) foi tratada de igual forma que a anterior, mas deixada em repouso por um tempo de 10 min depois do qual mediu-se as absorbâncias. A tabela seguintes apresenta os resultados obtidos.

TABELA IV.12

*Método modificado*

- Estabilidade do complexo Mo-(SCN) referente ao tempo

Mo (VI): 30  $\mu\text{g}$

Seqüência de reagentes do método modificado: (IV.3.4.1)

Tempo de repouso após a separação: 10 min

Tempo (min)	Absorbância
0	0,642
3,0	0,630
5,0	0,620
7,0	0,619
10,0	0,620
12,0	0,622

Destes dados cinéticos e dos anteriores, conclui-se

que a presença de hidroxilamina melhora a estabilidade do com posto colorido com o tempo. Sugere-se também que a hidroxilamina está atuando como redutor na fase orgânica, conforme a hipótese postulada para se fazer esta modificação no método colorimétrico.

Para ter-se uma visão sobre a reprodutibilidade do método modificado, tomou-se três amostras com os mesmos teores de Mo(VI) e realizou-se as separações. Após isto mediu-se as absorvâncias e calculou-se os desvios estatísticos.

Desvios estatísticos de três separações:

*Desvio médio absoluto:  $7,3 \times 10^{-3}\%$*

*Desvio médio relativo: 1,15%*

*Estimativa do desvio padrão absoluto:  $1,10 \times 10^{-2}$*

*Estimativa do desvio padrão relativo: 1,74%*

*Intervalo de confiança:  $= 0,630 \pm 0,0273$*

O intervalo de confiança foi calculado /5/ com uma probabilidade de 0,95.

#### IV.3.4.2 - INTERFERÊNCIA DE CLORETO DE SÓDIO

Quando se realizavam separações com a fase única, as duas fases após tratadas eram analisadas fotocolorimetrica mente para ter-se o balanço do material. Este consiste em somar as quantidades de massa de molibdênio encontradas em cada fase. O resultado desta soma foi comparado (em todos os casos de análises) com a massa original adicionada de molibdênio an tes da separação.

Esta metodologia de trabalho analítico é um contro

le a mais para o método em estudo.

O resultado de um balanço do material é geralmente inferior à massa original, justificando-se esta diferença pela perda de material que pode acontecer na transferência das soluções.

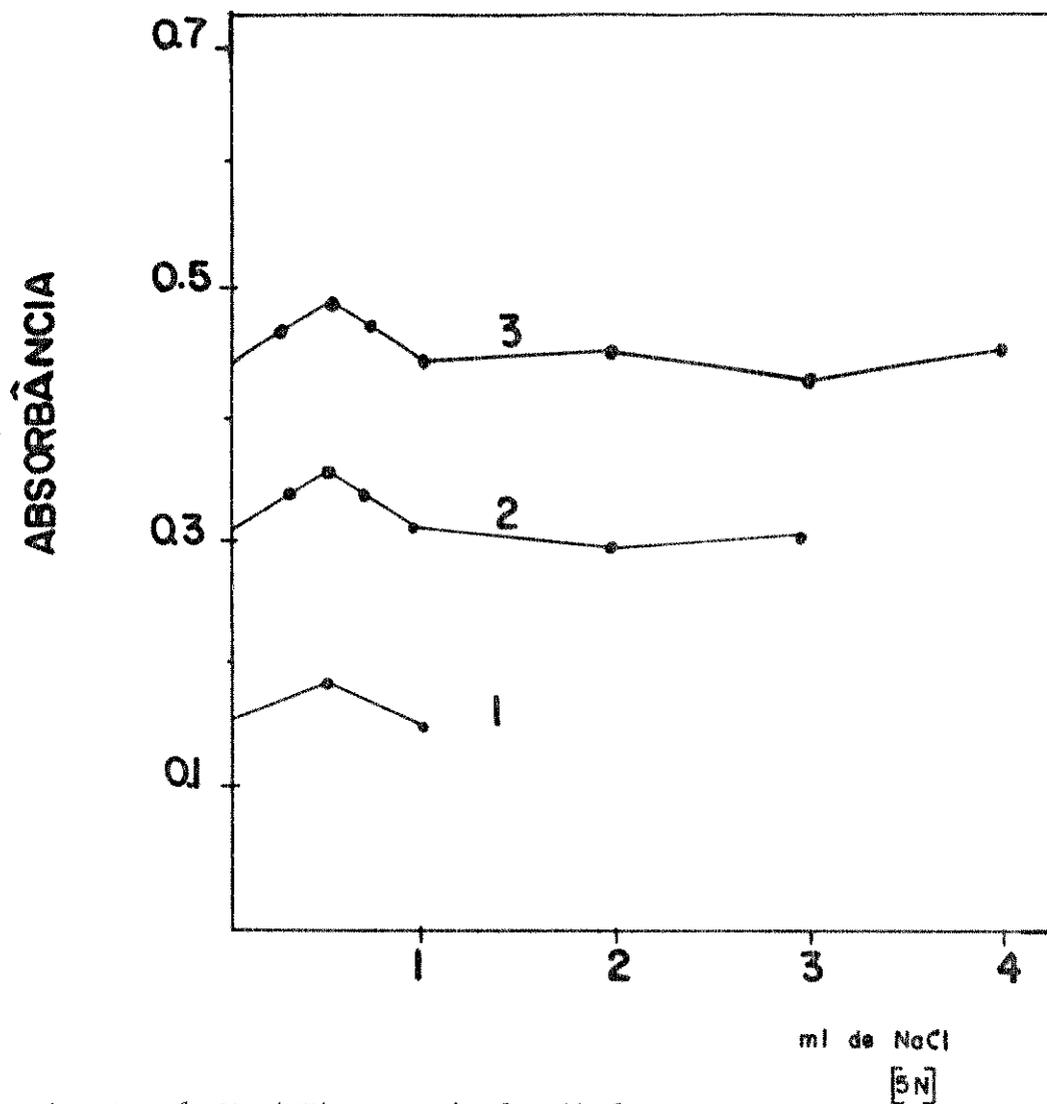
Muitos dos resultados, em nosso caso, deram as quantidades de material superiores à massa original de molibdênio, inicialmente apresentada na fase única.

Uma possível interferência do ferro que ocasionasse este fenômeno foi descartada, pelos resultados anteriormente expostos. Testou-se os outros reagentes sem que se tivesse resultados positivos para determinar a interferência que ocasionaria um incremento de massa. Mesmo que no método colorimétrico indicasse que o íon sódio não interfere, verificou-se que a adição de cloreto de sódio aumenta a leitura da absorvância do composto colorido Mo-(SCN), apresentando um efeito interferente não conhecido na literatura.

Utilizando-se amostras contendo 15,10,5  $\mu\text{g}$  de Mo(VI) (3,2,1 ppm) mediram-se as absorvâncias pelo método modificado com hidroxilamina e as amostras foram tratadas assim:

Em cada uma delas colocou-se quantidades diferentes de cloreto de sódio de uma solução 5N.

FIGURA IV.12

*Método modificado**- Interferência do cloreto de sódio*

Amostra de Mo (VI) a seguir detalhada:

HCl (37%): 2,0 ml

Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M: 1,0 ml

Hidroxilamina (10%) P/v: 1,5 ml

KSCN (10%) P/v: 3,0 ml

Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N): 3,0 ml

Solvente extrator

Álcool amílico: 5,0 ml

Na Cl: quantidades variáveis

1 - Mo(VI): 5 µg

2 - Mo(VI): 10 µg

3 - Mo(VI): 15 µg

Inicialmente mediram-se as absorvâncias com 0;0,5; 1;2;3;4 ml de cloreto de sódio (5N) para as amostras de 15 e 10  $\mu\text{g}$ . A de 5  $\mu\text{g}$  de molibdênio apresentou uma alta instabilidade da cor em função do tempo; por isso é que se tomou um tempo de repouso de 5 minutos para esta amostra. Para as outras, o tempo de repouso foi o tempo normal de 10 minutos.

Mediu-se rapidamente as absorvâncias da amostra de 5  $\mu\text{g}$ , conferindo-se os resultados com novas leituras da absorvância depois de 2, 3 e 5 minutos, após ter sido feita a primeira leitura. Nos outros casos não foi necessária esta confirmação por serem estas absorvâncias estáveis com o tempo.

Observa-se um comportamento anômalo quando se tem 0,5 ml de NaCl, porque neste ponto as absorvâncias são incrementadas em 5,4% em relação à inicial, que não contém NaCl.

Para confirmar o fato, tomou-se pontos intermediários em conteúdo de NaCl para a amostra de 15  $\mu\text{g}$  de molibdênio com 0,25 ml e 0,75 ml de NaCl, dando os resultados esperados, isto é, valores intermediários entre o máximo e os demais pontos.

Este comportamento anômalo do NaCl, sobre o método de determinação colorimétrica de molibdênio, não foi encontrado na literatura, sendo que o próprio método de Sandell /34/ explica que o íon sódio não interfere. Este ponto poderá ser objeto de interesse em futuros trabalhos analíticos sobre o método.

#### IV.3.4.3 - INTERFERÊNCIA DA ÁGUA MISCIBILIZADA NO ÁLCOOL AMÍLICO.

As mudanças de volume de solventes extratores em meio ácido tendem, geralmente, a ser diminuídas, e a fase aquosa incrementada no seu volume pela miscibilidade do solvente extrator na fase aquosa /26,27/; mas o álcool amílico é um dos poucos solventes extratores que tem um comportamento contrário, ele aumenta o seu volume às expensas do equilíbrio da fase aquosa. Isto explica a presença do cloreto de sódio na fase orgânica e a conseqüente interferência que ele apresenta.

Foram efetuadas experiências qualitativas visando ter uma maior clareza sobre este fenômeno.

Amostras que foram extraídas à temperatura ambiente de 30 a 35°C foram esfriadas a 15°C, apresentando uma condensação da água no álcool amílico. Confirmou-se assim, com dados da literatura, que o método colorimétrico de molibdênio apresenta erros maiores na temperatura de 28 a 30°C /7/. O assunto não recebe maiores esclarecimentos mas é sugerido que a água miscibilizada no álcool amílico seja a responsável por esta interferência.

Por estas experiências demonstra-se a interferência de água no álcool amílico após a extração; este problema poderia ser sanado pela adição de etanol.

#### IV.4 - INTERFERÊNCIA DO ÁLCOOL ETÍLICO

Um dos princípios da fase única é poder manter uma

fase orgânica miscibilizada com uma parte aquosa mediante a adição de um consoluto /20/. É por isso que se usou o álcool etílico para manter o solvente extrator (álcool amílico) em forma homogênea com água miscibilizada após a extração, sem que a água condense por mudanças na temperatura.

Foi tomada uma amostra de 5,0 µg de molibdênio (1 ppm) e uma vez extraído, conforme o método modificado com hidroxilamina, fizeram-se 3 determinações seguindo diferentes processos.

– Separando-se as duas fases de extração, a fase orgânica foi transferida a um balão volumétrico de 5 ml.

– A primeira amostra foi completada a um volume de 5,0 ml com álcool amílico puro.

– Na segunda amostra completou-se o volume a 5,0 ml com álcool amílico, adicionando-se mais 0,5 ml de etanol.

– Na terceira amostra foi completado o volume a 5,0 ml com álcool amílico, e adicionou-se mais 1,0 ml de etanol.

Na segunda e terceira amostra as concentrações reais de molibdênio são diminuídas em 9,1% e 16,7%, respectivamente (correção por volume).

TABELA IV.13

*Método modificado**- Interferência do etanol*

<i>Mo (VI):</i>	<i>5 µg</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>2,0 ml</i>
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M:</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	<i>1,5 ml</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Solvente extrator</i>	
<i>Álcool amílico:</i>	<i>5,0 ml</i>

<i>Amostra</i>	<i>Concentração corrigida (ppm)</i>	<i>Absorbância inicial e 1ª leitura</i>	<i>Absorbância após 15 min da 1ª leitura</i>	<i>Volume de etanol (ml)</i>	<i>Volume final da fase orgânica (ml)</i>
1	1	0,159	0,153	0*	5,0
2	0,909	0,168	0,168	0,5*	5,5
3	0,833	0,161	0,161	1,0*	6,0

\* *Volume de etanol adicionado aos 5,0 ml de álcool amílico após a separação das fases.*

Um decréscimo na concentração teria que dar um decréscimo na absorvância se o etanol ficasse inerte com respeito ao complexo colorido de molibdênio-tiocianato, se exclusivamente ele miscibilizasse a água contida no álcool amílico.

Vê-se pela tabela anterior que isso não acontece, pelo contrário, uma diminuição na concentração real de molibdênio pela adição de etanol faz com que a absorvância seja aumentada em comparação com a absorvância da amostra que não contém etanol.

As amostras contendo etanol foram resfriadas a  $15^{\circ}\text{C}$  sem que apresentassem turbidez devido a água no álcool amílico.

Notou-se que o composto colorido de molibdênio tiocianato extraído no álcool amílico contendo etanol é estável durante 30 minutos.

O etanol foi adicionado tentando evitar que a água contida no álcool amílico apresentasse turbidez quando a fase orgânica fosse esfriada à temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$ , fato que foi conseguido, mas o etanol interage com o composto colorido Mo-(SCN) produzindo mudanças na absorbância.

Como a água solubilizada no álcool amílico não apresenta um comportamento padrão, com respeito ao complexo Mo-(SCN), foi necessário procurar-se uma forma de evitar-se essa miscibilização.

#### IV.4.1 - PROVAS DE SECAGEM COM SULFATO DE SÓDIO ANIDRO

Chamamos de secagem ao processo pelo qual tentou-se absorver toda a quantidade de água que era solubilizada no álcool amílico, mediante absorção da água com sulfato de sódio anidro.

Este processo é comumente empregado em muitas análises de elementos traços /16,34/.

O processo para este estudo foi efetuado como a seguir se explica:

Uma amostra contendo  $10\ \mu\text{g}$  de molibdênio é extraí-

da pelo método modificado de análise com hidroxilamina; uma vez separadas as duas fases, a fase orgânica foi transferida para um bequer de 25 ml, contendo 5 mg de sulfato de sódio anidro.

Misturaram-se as duas fases com um bastão de vidro, para uma melhor interação entre a fase orgânica e o sulfato de sódio anidro. Depois a fase líquida foi transferida a um balão aferido de 10 ml, e, usando-se o álcool amílico para a lavagem do sulfato de sódio anidro e do próprio bequer, completou-se a solução até 10 ml com álcool amílico.

Na tabela são apresentados os dados que se obtiveram para duplicatas.

TABELA IV.14

*Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro**Método de determinação colorimétrica modificado.*

<i>Mo (VI):</i>	<i>10 µg</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>2,0 ml</i>
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M:</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	<i>1,5 ml</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Solvente extrator</i>	
<i>Álcool amílico:</i>	<i>5,0 ml</i>

Tempo (min)	Absorbância da amostra 1	Absorbância da amostra 2
0	0,323	0,370
5	0,315	0,357
10	0,312	0,348
15	0,310	0,346
20	0,303	0,318

Obs.: - Há irreprodutibilidade entre as duas duplicatas

- Existe decréscimo acentuado nas absorvâncias nos primeiros 15 min.

A tabela anterior mostra que existe uma instabilidade do complexo Mo-(SCN), quando é tirada a água miscibilizada do solvente extrator, apresentando-se também uma irreproduzibilidade entre cada uma das duplicatas.

Tentou-se modificações no processo de secagem: um deles foi efetuado colocando-se o sulfato anidro na própria haste do funil de separação, com lã de vidro para sustentar o sulfato de sódio anidro. Isto foi feito com a finalidade de evitar uma manipulação da amostra nas transferências de material. Os dados são melhorados na estabilidade com respeito ao tempo, mas continuaram sendo irreproduzíveis e as experiências nessa linha não foram seguidas porque o tempo que tarda a amostra em atravessar o sulfato de sódio anidro é de 25 min, tempo muito grande, no qual poderão ocorrer interferências por decomposição do complexo colorido de molibdênio-tiocianato.

TABELA IV.15

*Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro, no funil - Método da determinação colorimétrica modificado.*

Mo (VI): 10 µg  
 HCl (37%) P/v: 2,0 ml  
 Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M: 1,0 ml  
 Hidroxilamina (10%) P/v: 1,5 ml  
 KSCN (10%) P/v: 3,0 ml  
 Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N): 3,0 ml

*Solvente extrator: 5,0 ml de álcool amílico*

Tempo (min)	Absorbância da amostra 1	Absorbância da amostra 2
0	0,387	0,397
5	0,365	0,399
10	0,352	0,399
15	0,345	0,398

Obs.: Tempo de espera para a filtração, 25 min.

Outra variação do processo foi transferir a fase orgânica sobre o funil que continha sulfato de sódio anidro, sendo filtrada diretamente sobre o balão aferido a 5 ml. Mediante uma filtração a vácuo, o tempo de filtragem foi menor (8 minutos). O sistema usado para esta experiência explica-se na figura IV.13 e os dados obtidos encontram-se na tabela IV.16.

TABELA IV.16

*Secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro a vácuo.*

– Método de determinação colorimétrica modificado.

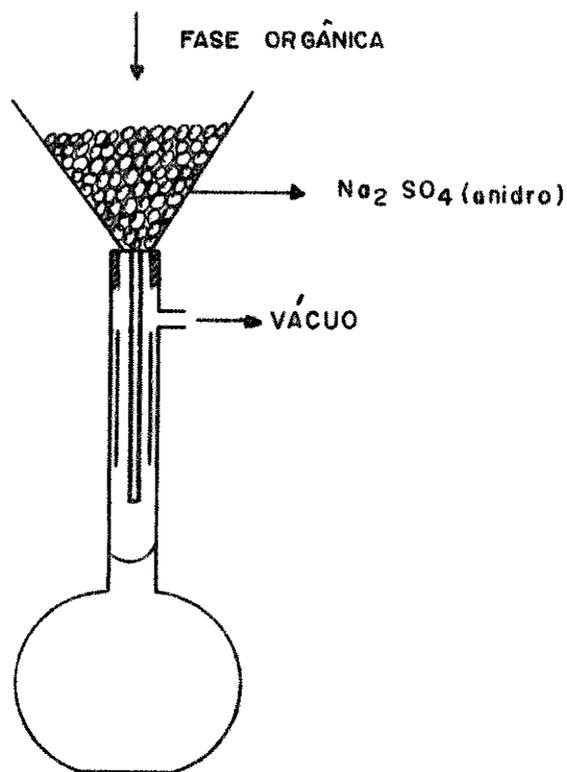
<i>Mo (VI):</i>	20 µg
<i>HCl (37%):</i>	2,0 ml
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M:</i>	1,0 ml
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	1,5 ml
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	3,0 ml
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	3,0 ml

*Solvente extrator*

<i>Álcool amílico:</i>	5,0 ml
------------------------	--------

Tempo (min)	Absorbância
0	0,289
10	0,293
30	0,318

FIGURA IV.13

*Funil de secagem a vácuo*

De todas as experiências que foram realizadas, para separar a água contida no álcool amílico após a separação de fases, em todos os casos o problema da irreprodutibilidade não foi superado.

Os dados anteriores sugerem que, dos quatro complexos formados /31/ entre o molibdênio e o tiocianato, alguns deles requerem de uma certa quantidade de moléculas de água, que estabilizariam os equilíbrios existentes entre estes complexos. Sendo esta quantidade de água modificada, modificam-se também os equilíbrios, trazendo conseqüentemente uma irreprodutibilidade na leitura da absorvância das duplicatas.

Como se vê, a presença da água no álcool amílico é a que ocasiona os problemas de irreprodutibilidade no método

de separação do molibdênio com tiocianato.

#### IV.5 - MODIFICAÇÃO NA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE EXTRATOR

Como de fato o processo de secagem não apresentou resultados satisfatórios na melhoria da reprodutibilidade do método, foram tentadas misturas de solventes, como álcool amílico-acetona, álcool amílico-etanol, mas nenhum deles melhorou a reprodutibilidade, como veremos a seguir.

Quando se fizeram experiências com a mistura de álcool amílico-acetona notou-se que o composto colorido extraído inicialmente em álcool amílico puro, dá uma cor laranja e muda para uma cor vermelha somente com adição de uma gota de acetona, tornando-a totalmente instável em função do tempo. Estes testes sugerem uma modificação do próprio composto colorido de Mo-(SCN) devido a presença de quantidade mínima de acetona, implicando transformações na estrutura da molécula, demonstrando que o meio no qual se faz estudos estruturais é determinante para a formação de um ou de outro composto /4/.

##### IV.5.1 - PROVAS DO NOVO SOLVENTE EXTRATOR

Álcool amílico-benzeno (4:1 em volume)

##### IV.5.1.1 - INTRODUÇÃO

O novo solvente extrator testado no método de análise do molibdênio é o formado por uma mistura de álcool amílico e benzeno em proporções 4:1 em volume.

Em testes iniciais esta mistura apresentou características boas, não solubilizando a água, na parte orgânica,

ponto importante para se experimentar o seu comportamento.

Esta modificação do solvente extrator foi baseada na experiência dos solventes miscíveis da fase única /17, 37, 38,20/, sendo que uma mistura álcool amílico-benzeno sugere ser menos polar que o álcool amílico puro e, portanto, solubilizará menos quantidade de água.

#### IV.5.1.2 - TESTES DE INTERFERÊNCIAS

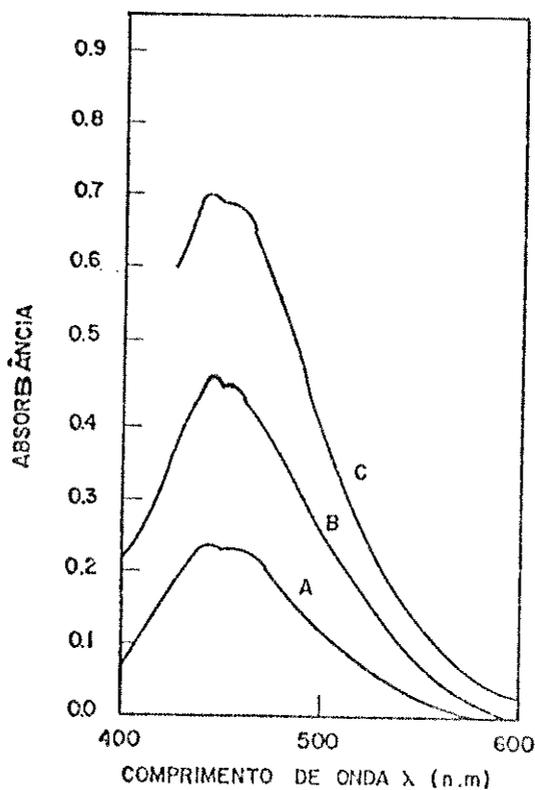
A absorbância máxima do complexo com esse novo solvente extrator apresenta um ombro entre 460 nm e 440 nm.

Como em todos os estudos anteriores usou-se o comprimento de onda de 460 nm, nestas experiências, de um novo solvente, também foi utilizado o mesmo comprimento de onda para fins comparativos. Os espectros foram de amostras contendo diferentes quantidades de molibdênio.

FIGURA IV.14

*Espectros do complexo Mo-(SCN) na mistura de solventes extratores.*

*Álcool amílico-benzeno*



<i>Mo-(SCN):</i>	<i>Quantidades variáveis</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>2,0 ml</i>
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M:</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	<i>1,5 ml</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	<i>3,0 ml</i>

*Solvente extrator*

*Álcool amílico-benzeno (4:1)v/v: 5,0 ml*

*A - Mo (VI): 5 µg*

*B - Mo (VI): 20 µg*

*C - Mo (VI): 30 µg*

Amostras contendo uma quantidade de 10 µg de molib<sub>u</sub>dênio foram analisadas seguindo a seq<sub>u</sub>ência 1 da ordem de rea<sub>g</sub>entes, com a modificação de que o solvente extrator é a mis<sub>t</sub>ura de álcool amílico-benzeno 4:1, usando-se também a hidro<sub>x</sub>ilamina.

TABELA IV.17

*Reprodutibilidade na medida da absorvância de amostras duplicatas.*

*— novo solvente extrator*

<i>Mo (VI):</i>	<i>10 µg</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>2,0 ml</i>
<i>Fe(II) 0,025 M em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M:</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	<i>1,5 ml</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>3,0 ml</i>
<i>Sn Cl<sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):</i>	<i>3,0 ml</i>

*Solvente extrator*

*Álcool amílico-benzeno (4:1) v/v: 5,0 ml*

<i>Tempo (min)</i>	<i>Absorvância 1<sup>a</sup> amostra</i>	<i>Absorvância 2<sup>a</sup> amostra</i>	<i>Absorvância 3<sup>a</sup> amostra</i>
0	0,345	0,345	0,346
5	0,329	0,345	0,345
10	0,328	0,330	0,346
15	0,328	0,330	0,334
30	0,329	0,330	0,334
35	0,328	0,330	0,335

Existe uma reprodutibilidade aceitável, como se vê na tabela anterior, significando que o novo solvente tem um comportamento melhor, segundo as expectativas.

Sendo que o método de análises colorimétricas de molibdênio está sujeito a muitas variáveis, elas foram testadas para visualizar se esta mistura de solventes tem um comportamento que melhore a reprodutibilidade e a estabilidade.

#### Testes de comportamento do ferro e acetona.

Foi visto anteriormente que o Fe(III) não exerce nenhuma interferência quando se realiza a separação do comple

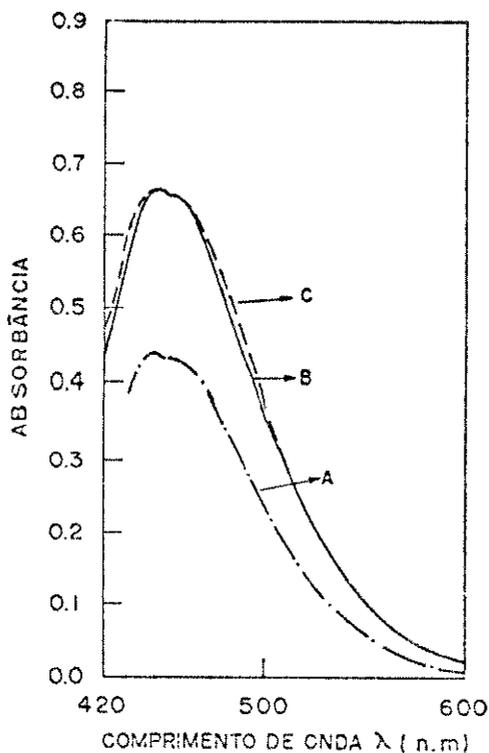
xo Mo-(SCN), usando álcool amílico como solvente extrator. Para testar se existe ou não influência do Fe(III) no novo solvente extrator foram feitas experiências, a seguir relatadas:

Uma amostra contendo 20  $\mu\text{g}$  de molibdênio e 10 mg de Fe(III) foi extraída com o novo solvente.

Uma segunda amostra contendo 30  $\mu\text{g}$  de Mo(VI) sem a presença de Fe(III) também foi extraída com o novo solvente. Finalmente, uma terceira amostra com 30  $\mu\text{g}$  de Mo(VI) e sem Fe(III) foi extraída e adicionou-se 2 gotas de acetona. Das três amostras foram tomados os espectros correspondentes.

FIGURA IV.15

— Espectros do complexo Mo-(SCN), na presença de Fe(III) e acetona.



Mo (VI):	Quantidades variáveis
HCL (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M:	1,0 ml
Hidroxilamina (10%) P/v:	1,5 ml
KSCN (10%) P/v:	3,0 ml
Sn Cl <sub>2</sub> 0,53 M em HCL (1N):	3,0 ml

Solvente extrator

Álcool amílico-benzeno (4:1) v/v: 5,0 ml

A — Fe(III) (10%) P/v: 0,1 ml

Mo(VI): 20 µg

B — Mo(VI): 30 µg

C — Mo(VI): 30 µg

mais 2 gotas de acetona

Pode-se concluir que a presença do Fe(III) não apresenta interferência, sendo que uma quantidade de 20 µg de molibdênio dá um espectro cuja máxima absorvância a 460 nm é

menor que o espectro da amostra contendo 30  $\mu\text{g}$  de Mo(VI), mesmo com a presença de Fe(III). Um outro comportamento que se observa nas experiências anteriores é que uma quantidade de acetona não modifica a absorbância em 460 nm, mas o formato do espectro sofre uma pequena alteração.

Tanto o Fe(III) como a acetona são reagentes que não interfeririam na separação quando usado o novo solvente.

Fizeram-se também as provas invertendo-se as ordens dos reagentes para as seqüências anteriores explicadas, não se apresentou grande variação nas absorbâncias. Em nenhuma das seqüências tem-se uma perda de cor com respeito ao tempo dentro dos 15 minutos após a separação.

As absorbâncias das seqüências de reagentes 2,3,4, 5 são respectivamente 0,326; 0,336; 0,328; 0,340.

#### Testes com Cloreto de Sódio

Foram efetuadas experiências para ver o comportamento do cloreto de sódio com esta mistura de solventes na extração. Os resultados são apresentados na tabela seguinte:

TABELA IV.18

*Interferência do cloreto de sódio, na separação de Mo-(SCN), com o novo solvente.*

Mo (VI):	10 µg
HCl (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M:	1,0 ml
Hidroxilamina (10%) P/v:	1,5 ml
KSCN (10%) P/v:	3,0 ml
Sn Cl <sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):	3,0 ml

*Solvente extrator*

*Álcool amílico-benzeno (4:1) v/v: 5,0 ml*

Quantidade de Na Cl 5N (ml)	Absorbância amostra 1	Absorbância amostra 2
0,0	0,325	0,328
0,5	0,335	0,331
1,0	0,331	0,329

Pode-se observar que a interferência apresentada pelo cloreto de sódio é diminuída. Argumenta-se, desta forma, a hipótese de que a água miscibilizada no álcool amílico é a que ocasiona as interferências registradas nas experiências anteriores.

Finalmente foi avaliado o comportamento do novo solvente a diferentes temperaturas. As medidas foram obtidas a temperatura de 15, 25 e 50°C, possibilitando uma faixa ampla, para ver-se qualquer alteração no comportamento do novo solvente.

TABELA IV.19

*Influência da temperatura na separação de Mo-(SCN) com o novo solvente.*

Mo (VI):	10 µg
HCl (37%):	2,0 ml
Fe(II) 0,025 M em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M:	1,0 ml
Hidroxilamina (10%) P/v:	1,5 ml
KSCN (10%) P/v:	3,0 ml
Sn Cl <sub>2</sub> 0,53 M em HCl (1N):	3,0 ml
<i>Solvente extrator</i>	
Álcool amílico-benzeno (4:1) v/v:	5,0 ml

Temperatura (°C)	Absorbância da amostra 1	Absorbância da amostra 2
50	0,320	0,328
24	0,332	0,320
15	0,345	0,340

Considerou-se os dados anteriores como sendo satisfatórios, porque aprecia-se uma melhoria na reprodutibilidade.

É importante esclarecer que com o emprego desta mistura de solventes extratores não ocorre a condensação da água na temperatura de 15°C, como acontecia quando se empregava álcool amílico puro.

Esta parte dos testes a que foi submetido o novo solvente extrator dá uma idéia de que a mistura álcool amílico-benzeno melhora o método colorimétrico, reduzindo as interferências relativas ao cloreto de sódio, à temperatura e à sequência de adição dos reagentes.

O ombro que se apresenta no formato do espectro do complexo de molibdênio tiocianato, extraído na mistura de sol

vente (álcool amílico-benzeno) sugere que possa ser a composição de dois espectros pertencentes a dois compostos de molibdênio-tiocianato; isto reafirma o tratamento efetuado por Perrin /31/ no seu estudo dos compostos de molibdênio tiocianato num meio redutor.

#### IV.5.1.3 - CONCLUSÃO

As modificações feitas no método de extração e sua posterior determinação colorimétrica do composto colorido de molibdênio tiocianato tiveram sua reprodutibilidade melhorada.

As determinações colorimétricas têm uma faixa linear entre 5-40  $\mu\text{g}$  de molibdênio.  $\epsilon = 1,64 \times 10^5 \text{ ml cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

## IV.6 - EXTRAÇÕES EM FASE ÚNICA

### IV.6.1 - GENERALIDADES

Este estudo foi efetuado tendo-se em vista conhecer o comportamento do complexo Mo-(SCN) quando ele é separado por fase única. Estudou-se os fatores que influenciam a extração na fase única e a ação desta como solvente de extração perante complexos formados por associação iônica, como é o caso do complexo Mo-(SCN).

### IV.6.2 - ESTUDO DE PARÂMETROS

O molibdênio pode ser extraído por duas fases na forma de complexos com tiocianato em meio ácido, requerendo-se a presença de um redutor forte, como o cloreto estânico, que tem a finalidade de reduzir o Mo(VI) a Mo(V). O complexo que se forma entre o Mo(V) e o tiocianato é extraído quantitativamente pelo álcool amílico /12,31,34/.

Na fase única tem-se duas maneiras de separar os complexos de Mo-(SCN): a primeira sem o emprego de um redutor, e a outra com a presença de um redutor.

Foram estudados os dois tipos de separação e analisou-se o comportamento de cada um dos reagentes na separação por fase única.

#### IV.6.2.1 - ESTUDO DO COMPLEXANTE TIOCIANATO

Quando se faz a separação de complexo molibdênio-tiocianato mediante extração por duas fases, a concentração de tiocianato deve ser maior que 0,6% na fase aquosa /12/. Es

ta influência determinante da concentração de tiocianato, na separação do composto colorido de molibdênio-tiocianato, foi detalhadamente estudada por Hurd-Allen /12/. Não somente a concentração de tiocianato terá que ser maior que 0,6% na fase aquosa, como também deve-se manter em uma quantidade constante, porque as mudanças na concentração de tiocianato ocasionam variações na absorvância do composto colorido molibdênio-tiocianato /31/; essa fenomenologia é bem conhecida em separações líquido-líquido mediante extração.

Para verificar esse comportamento é que se fez o estudo da influência da concentração de tiocianato na fase única.

Na primeira relação de quantidade de reagentes manteve-se constante a acidez que foi de 0,5 ml de HCl (37%) que equivale a 0,27 molar de ácido na fase única.

TABELA IV.20

*Extração por fase única*

*— Relação de quantidades de molibdênio-tiocianato, sem a presença de redutor.*

*F.U.: 4,0 ml de parte aquosa  
10,0 ml de álcool amílico  
8,0 ml de etanol*

*Acidez: 0,27 M de HCl em f.u.*

Quantidade de Mo (VI) (moles)	Quantidade de tiocianato (moles)	Relação molar ( $\frac{\text{moles de SCN}}{\text{moles de Mo (VI)}}$ )	% Extração
$5,21 \times 10^{-6}$	$8,62 \times 10^{-4}$	165	88,0
$5,21 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-3}$	330	80,4
$5,21 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-3}$	330	72,0
$5,21 \times 10^{-6}$	$3,45 \times 10^{-3}$	662	88,0
$5,21 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-3}$	992	79,0
$5,21 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-3}$	992	80,0

Estas primeiras experiências sugerem que as porcentagens de extração não são influenciadas com as variações de tiocianato e o rendimento de extração está dentro da faixa de 70-90%.

Outro ponto, o qual será abordado posteriormente, é que as duplicatas apresentam resultados às vezes bem diferentes; é por isso que em muitos dados serão apresentados os valores das duplicatas.

Com a acidez de 1,1 molar em ácido clorídrico na fase única (que provém de adicionar 2,0 ml de HCl (37%) na fase única), efetuou-se a extração de uma quantidade de molibdênio de 300 µg, seguindo a proporção de relação dos componentes da fase única.

TABELA IV.21

*Extração de molibdênio por fase única*

— Efeito de tiocianato na extração F.U. de molibdênio, sem a presença de redutor.

F.U.: 6,0 ml de parte aquosa  
 10,0 ml de álcool amílico  
 8,5 ml de etanol  
 Mo(VI): 300 µg  
 Acidez: 1,1M de HCl em f.u.

Tiocianato (10%) (ml)	% Extração
0,5	77,5
	78,3*
1,0	85,0
	87,0*
2,5	82,6

\* dados de duplicatas.

Aprecia-se que para uma quantidade de molibdênio de 300  $\mu\text{g}$  as variações na quantidade de tiocianato não exercem influência apreciável. Poder-se-ia pensar que, uma vez formado o complexo extraível  $\text{Mo}-(\text{SCN})$ , na fase única, este é estabilizado pela presença do álcool amílico, o que não acontece na separação mediante duas fases, onde tem-se equilíbrios entre as reações de formação do complexo extraível de  $\text{Mo}-(\text{SCN})$  e, portanto, quantidades variáveis de tiocianato afetam estes equilíbrios, ocasionando variações apreciáveis nas porcentagens de extração /12,31,34/.

Uma outra acidez de 1,4 M de HCl em fase única é utilizada para uma nova extração mantendo constante a quantidade de molibdênio em 300  $\mu\text{g}$  e usando 2,5 ml da solução de tiocianato.

TABELA IV.22

*Extração de molibdênio por fase única*

*— Efeito de tiocianato na extração F.U. de molibdênio, sem a presença de redutor.*

*F.U.: 6,0 ml de parte aquosa  
10,0 ml de álcool amílico  
8,5 ml de etanol  
Acidez: 1,4 M de HCl em F.U.  
Mo(VI): 300  $\mu\text{g}$*

Tiocianato (10%) (ml)	% Extração
2,0	76,3
2,5	82,6
	83,3*

\* Dado da duplicata.

Quando foi obtido o método de determinação colorimétrica de molibdênio mais preciso e reprodutível, fizeram-se repetições das experiências a fim de comprovar os resultados, e repetiu-se as experiências de acidez de 1,1 M de HCl em fase única.

TABELA IV.23

*Extração de molibdênio por fase única*

*— Efeito do tiocianato na extração F.U. de molibdênio, analisado pelo método melhorado de álcool amílico-benzeno, na ausência de redutor.*

*F.U.: 6,0 ml de parte aquosa  
8,5 ml de etanol  
10,0 ml de álcool amílico  
Acidez: 1,1 M de HCl em F.U.  
Mo(VI): 300 µg*

Tiocianato (10%) (ml)	% Extração
0,5	84,16
	86,66*
1,0	85,03
	88,33*

\* *Dados de duplicatas.*

Não foram empregadas quantidades maiores do que 3 ml da solução de tiocianato porque a partir dessa quantidade ele não é mais solúvel na fase única utilizada.

Comparando os resultados das tabelas anteriores pode-se perceber que variações na quantidade de tiocianato não produzem mudanças apreciáveis na porcentagem de extração, en-

contrando-se todos em uma faixa de 70 a 90%.

Os resultados sugerem que em fase única a concentração de tiocianato não é um fator que determine a extração, assim como na extração mediante duas fases, onde a concentração de tiocianato é um fator determinante na separação/34/, e pequenas mudanças na concentração diminuem ostensivamente as porcentagens de extração.

Os mecanismos de extração, em ambos os tipos de separação, serão diferentes para o complexo Mo(VI) - (SCN).

#### IV.6.2.2 - ESTUDO DA ACIDEZ

Para a fase única constituída pela proporção 2 de reagentes e mantendo uma quantidade constante de 2,7 ml da solução de tiocianato, foram feitas separações mediante extração por fase única variando a concentração de HCl.

Nessas experiências foi usada também a solução de ruptura constituída por 20 ml de água saturada em álcool amílico mais 10 ml de água destilada.

TABELA IV.24

*Extração de molibdênio por fase única**- Efeito da acidez da fase única, sem a presença de redutor.*

F.U.:                    6,0 ml de parte aquosa  
                           8,5 ml de etanol  
                           10,0 ml de álcool amílico

Mo(VI):                300 µg

KSCN (10%) P/v:    2,7 ml

HCl (37%) (ml)	Concentração do HCl na F.U., (molar)	% Extração
0,50	0,25	83,3
1,0	0,50	82,5
1,5	0,75	79,5
2,0	1,00	90,0

Da mesma forma que o tiocianato, o ácido clorídrico não exerce uma notória influência. A faixa de porcentagem na extração continua sendo 80-90%.

Sandell relata que aproximadamente 70% de Mo(VI) é extraído por éter, numa faixa de ótima acidez /34/, e o coeficiente de partição nesta acidez é aumentado rapidamente quando a concentração de HCl aumenta até 6N, depois da qual decresce rapidamente, no caso da separação de Mo(VI) mediante duas fases.

Os autores concordam em que a acidez é determinante na extração do molibdênio, mas, pelo contrário, encontrou-se que na separação por fase única a acidez não é um fator que influencia a extração de molibdênio.

Na fase única, as concentrações de ácido clorídrico variam de 0,25 a 1,00 M, as porcentagens de extração estão na faixa de 80 a 90%, estes resultados podem ser considerados bons, tomando-se em conta que Sandell/34/ refere que D.D. Perrin encontrou uma porcentagem máxima de 70% na extração, numa acidez de 6N em HCl.

A acidez na fase única pode ser considerada pequena, mas é só nessa faixa que pode-se trabalhar, já que numa acidez maior precipitam sais de potássio que impedem o estudo.

#### IV.6.3 - VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO

Usou-se nestas experiências uma quantidade constante de 1,0 ml de HCl (37%) e 2,7 ml da solução de tiocianato, variando-se a quantidade de molibdênio em 500, 300, 200, 100  $\mu\text{g}$ .

TABELA IV.25

*Extração de molibdênio por fase única*  
 - *Variação da quantidade de molibdênio, sem a presença de redutor.*

*F.U.:*                    6,0 ml de parte aquosa  
                              8,5 ml de etanol  
                              10,0 ml de álcool amílico  
*KSCN (10%) P/v:* 2,7 ml  
*HCl (37%):*            1,0 ml

Mo(VI) ( $\mu\text{g}$ )	% Extração
500 $\phi$	88,0
	90,0*
300	85,66
	93,33*
200	80,0
	87,5*
100	87,5
	92,5*

$\phi$  dado obtido com as seguintes modificações na quantidade de HCl e KSCN:  
 HCl (37%): 0,25 ml                    KSCN (10%) P/v: 2,0 ml

\* dados de duplicata

Para a massa de 500  $\mu\text{g}$  de molibdênio foi necessário diminuir a quantidade de tiocianato e ácido clorídrico para 0,25 ml de HCl e 2 ml da solução de tiocianato, para assim solubilizar os sais de potássio, porque com quantidades de 1,0 ml de HCl (37%) e 2,7 ml de tiocianato apresentou-se uma turbidez que indica uma insolubilidade dos sais na fase única.

Tendo sido estudada a faixa de 100 a 500  $\mu\text{g}$  de molibdênio, em todos os casos as porcentagens de extração foram maiores que 70% e menores do que 90%. Isto sugere que na faixa de concentração até 500  $\mu\text{g}$  não se teria uma saturação do complexo nos 10,0 ml de álcool amílico, descartando-se, desta maneira, a possibilidade de que os rendimentos na extração não sejam de 100% por problemas de saturação, isto é, as próprias reações de formação do complexo Mo-(SCN) extraível na fase única, sugerem ser reações de equilíbrio, cujas constantes permitem somente uma formação de aproximadamente 90% do complexo extraível de Mo-(SCN), ficando o resto do molibdênio em forma de outros complexos não extraíveis pelo álcool amílico, quando não se tem nenhum redutor presente na fase única.

#### IV.6.4 - ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MOLIBDÊNIO COM A ADIÇÃO DE REDUTORES.

##### IV.6.4.1 - ANTECEDENTES

Os estudos anteriormente apresentados de extração de molibdênio por fase única foram efetuados sem a presença de compostos redutores, sendo o complexo extraído aquele formado por Mo(VI) - (SCN) que na fase única tem uma cor amarelo-esverdeado.

O complexo de Mo(V) - (SCN) é de cor laranja, e é este o complexo com que se faz as extrações quantitativas de molibdênio, mediante duas fases /14,31,34/. Analogamente testou-se diferentes compostos redutores para obter-se o complexo Mo(V)-(SCN) na fase única.

Na fase única, o comportamento do complexo Mo(VI)-(SCN) é diferente do que se tem em duas fases, porque os resultados obtidos sugerem que na fase única, uma vez formado o complexo Mo(VI)-(SCN), este é possivelmente reduzido pela própria fase única a um estado de oxidação menor. Isto será amplamente discutido em subtítulos posteriores nos efeitos cinéticos.

A redução de Mo(VI) a Mo(V) pode ser devida à presença de ácido tiociânico na fase única, análogo ao comportamento que se tem na redução de vanádio(V) a vanádio(IV), por meio de tiocianato em meio ácido /2/, tendo-se determinado que o redutor é o ácido tiociânico.

#### IV.6.4.2 - ESPECTROS DE MOLIBDÊNIO TIOCIANATO EM FASE ÚNICA

De uma fase única preparada da seguinte maneira, contendo 300 µg de molibdênio, 0,5 ml de HCl (1N) e 2,5 ml da solução de tiocianato, tiraram-se os espectros.

A solução da fase única tem uma cor amarela esverdeada e apresenta uma banda de absorção cujo máximo encontra-se ao redor de 330 nm (A).

Desta solução (A) de fase única tomou-se uma alíquota de 1 ml adicionando-se 2,2 ml de HCl (37%) e gotas de eta-

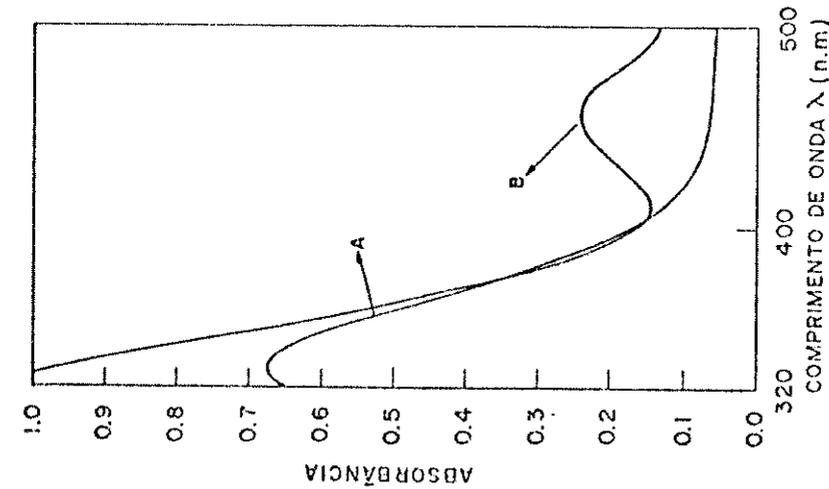
no1 para homogeneizar a nova solução em fase única. Esta nova solução foi aquecida durante 10 minutos a uma temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ , em balão hermeticamente tampado. Depois deste processo a nova solução (B) toma uma cor laranja, apresentando uma banda de absorção cujo máximo está em volta de 320 nm e outra em 456 nm. Ambas as soluções foram deixadas durante 35h a temperatura ambiente, tampadas hermeticamente, e, após este tempo, tiraram-se novos espectros das duas soluções.

A primeira solução contendo HCl (1N) apresenta uma lombada em 460 nm, e a banda de absorção em 337 nm é diminuída em relação à banda inicial.

A segunda, contendo HCl (37%), depois de 35h apresenta um grande aumento em ambas as bandas de absorção comparadas com as bandas do primeiro espectro.

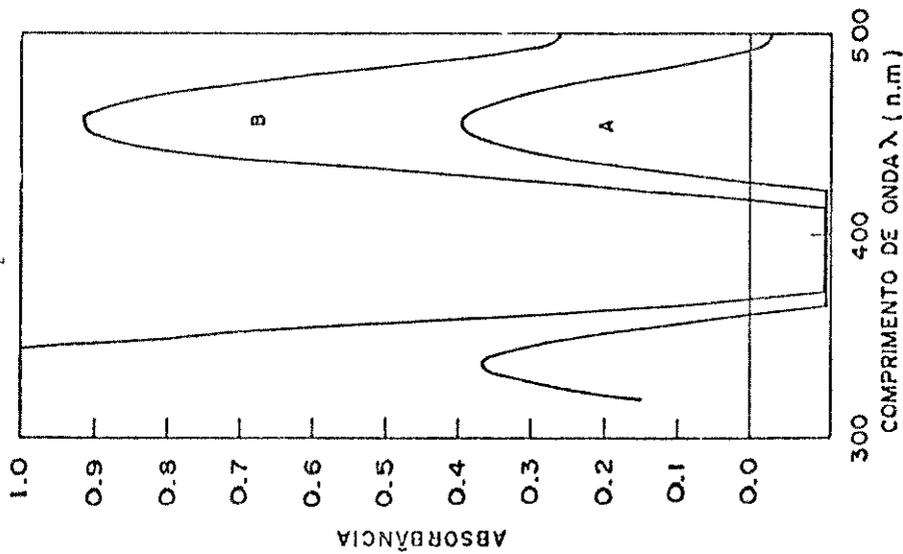
FIGURA IV.16

Espectros da fase única, sem a presença de redutor. — Complexos Mo-(SCN)



F.U.: parte aquosa: 6,0 ml  
 Etanol: 8,5 ml  
 álcool amílico: 10,0 ml  
 Mo(VI): 300 µg  
 HCl (1N): 0,5 ml  
 KSCN (10%) P/v: 2,5 ml

A — Espectro tomado para as condições anteriores  
 B — Espectro tomado nas condições seguintes:  
 1,0 ml de F.U. do espectro A  
 2,2 ml de HCl (37%)  
 gotas de etanol para homogeneizar a F.U. aquecido a 60°C por um tempo de 10 min.



A — A mesma amostra A, após 35h de repouso em balão hermeticamente tampado.  
 B — A mesma amostra B, após 35h de repouso em balão de 5 ml hermeticamente tampado.

Pode-se apreciar nos espectros anteriores que existem bandas muito grandes na região de 330 nm, que saem da faixa de resolução do espectrofotômetro, mas, mesmo assim, aprecia-se que após um período de repouso do complexo Mo-(SCN), a parece uma banda ao redor de 460 nm, que se vê incrementada em função do tempo e da temperatura. Esta banda indica a presença de complexo Mo(V)-(SCN), que tem cor laranja, porém, a fase única estaria atuando como meio redutor onde o Mo(VI) adicionado inicialmente é reduzido a Mo(V) sem a necessidade da presença de um redutor específico.

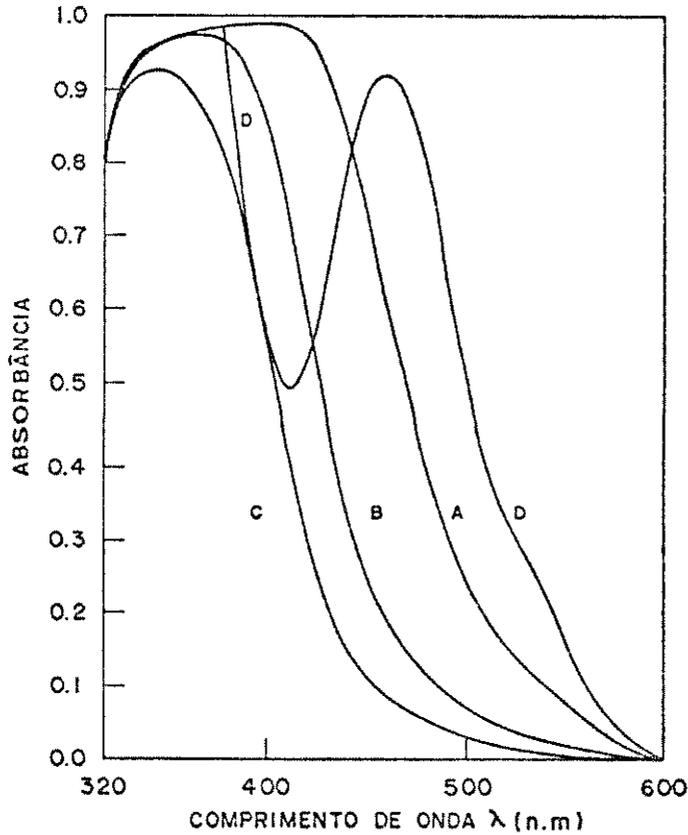
Outros espectros foram tirados com 30 µg de molibdênio, para se obter uma menor absorbância, contendo a fase única 2,0 ml de HCl (37%) e 3,0 ml de KSCN (10%).

Estes espectros apresentam uma banda mais larga que a das amostras anteriores. Esta banda está localizada entre 320-440 nm e conforme a concentração de molibdênio diminui, tornando-se mais estreita.

O primeiro espectro (A) foi tirado nas condições anteriormente indicadas (2,0 ml HCl (37%) e 3,0 ml de KSCN (10%)). Desta solução tomou-se uma alíquota de 2 ml que foi dissolvida com outros 2 ml de álcool amílico, dando uma dissolução de 50% (B), e novamente efetua-se uma segunda diluição da amostra (B) em 50%, esta chamada de (C). Finalmente, deixou-se a amostra B em repouso durante 20h, em balão de 5 ml hermeticamente tampado, na temperatura ambiente.

FIGURA IV.17

— Espectros da fase única com concentrações diferentes de complexo Mo-(SCN), sem a presença de redutor.



F.U.: parte aquosa: 6,0 ml  
 etanol: 8,5 ml  
 álcool amílico: 10,0 ml  
 Mo(VI): 30 µg  
 KSCN (10%) P/v: 3,0 ml  
 HCl (37%): 2,0 ml

- A — A amostra inicial imediatamente após a preparação da fase única.  
 B — Amostra inicial, dissolvida em 50% com álcool amílico.  
 C — Amostra B dissolvida em 50% com álcool amílico.  
 D — Amostra da solução B após 20h.

Os espectros anteriores sugerem que existem reações de formação de outros complexos, entre o molibdênio e o tiocianato em meio ácido, levando em conta que após 20h aparece uma outra banda ao redor dos 480 nm, explicando-se com isso a redução do molibdênio na própria fase única, mas esta rea-

ção em uma velocidade vagarosa.

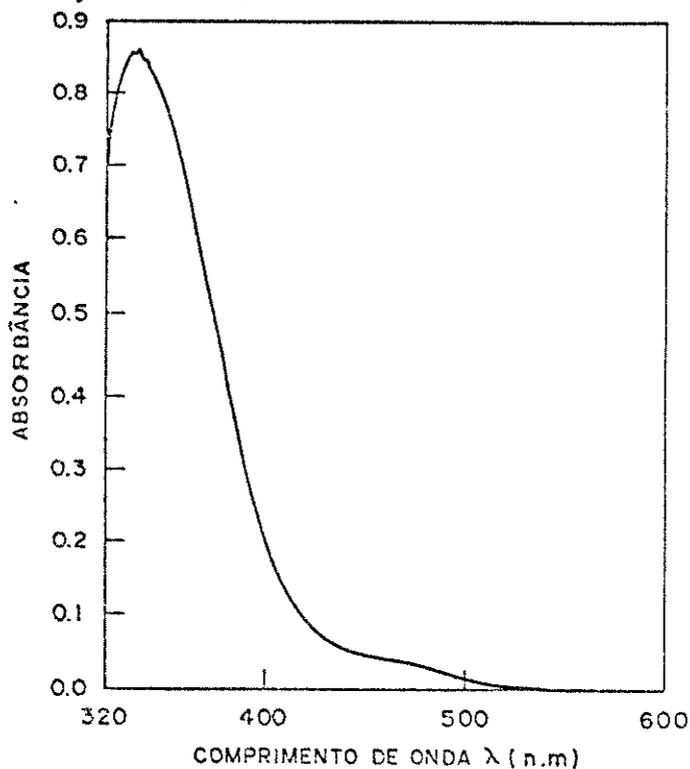
A largura das bandas nos espectros pode-se considerar como sendo função da concentração do complexo Mo-(SCN) presente, porém, quanto mais diluída a concentração de Mo-(SCN) na fase única, menor é a largura da banda que está dentro da faixa de 320-460 nm.

Foi também tomado um espectro da amostra inicial(A), após 25 minutos da preparação, contra água e fase única sem molibdênio, sem que se apreciasse nenhuma alteração no formato de ambos espectros que são exatamente os mesmos. No período de 45 minutos já pode-se ver uma pequena lombada ao redor dos 480 nm.

FIGURA IV.18

*Espectros de fase única, sem a presença de redutor.*

-- Complexo Mo-(SCN) após 45 minutos de preparação, contra água e fase única.



F.U.: parte aquosa: 6,0 ml  
 etanol: 8,5 ml  
 álcool amílico: 10,0 ml  
 Mo(VI): 30  $\mu$ g  
 KSCN (10%) P/v: 3,0 ml  
 HCl (37%): 2,0 ml

OBS.: Aparece pequena lombada em 480 nm.

Todos estes espectros sugerem que a concentração de complexo de Mo-(SCN) aumenta a largura das bandas de absorção.

São de interesse neste ponto do trabalho dois tópicos: o primeiro que é obter um máximo rendimento de extração do molibdênio por fase única e assim poder empregar esta nova técnica como um processo de análise em trabalhos de rotina, e um segundo ponto estudar o comportamento da fase única como solvente extrator.

Por tudo o que foi apresentado até aqui, viu-se que há duas maneiras de extrair molibdênio na fase única. Uma delas é quando o molibdênio está no estado de oxidação (VI).

Neste estado a concentração de ácido clorídrico e tiocianato não influem na separação, como acontece na extração convencional, o que é um ponto favorável da fase única. Isto significa que poderá ser empregado em um possível processo de enriquecimento para materiais que contenham molibdênio, já que os rendimentos de 90% não podem ser considerados para um possível método quantitativo.

Para apreciar se o molibdênio no estado de oxidação de (V) que é extraído em 100%, é que se fez experimentos com diferentes redutores que possam reduzir o Mo(VI) a Mo(V).

#### IV.6.4.3 - EMPREGO DE REDUTORES

Muitos são os métodos de separação e análise de molibdênio que empregam um redutor, reduzindo o molibdênio de um estado de oxidação (VI) para um estado de oxidação(V) /31, 33,34/, e neste estado de oxidação o molibdênio reage com o tiocianato dando um composto cor laranja.

Este complexo de molibdênio(V)-tiocianato tem uma banda de absorção ao redor de 460 nm, e as separações mediante extração convencional são quantitativas.

Foram utilizados alguns redutores e tirando-se os espectros correspondentes para ver se apresentavam banda em torno dos 460 nm, e assim testar qual era o redutor mais apropriado. Os primeiros compostos utilizados foram formaldeído e

acetaldeído, mas ambos não deram banda de absorção por volta de 460 nm, nem foi apreciada uma mudança na cor da fase única, mesmo tendo potenciais padrão de redução que são maiores que o íon estanoso em meio ácido /15/.

#### IV.6.4.4 - REDUTOR HIDROXILAMINA

O espectro mostra uma pequena absorção entre 500 e 460 nm; foram feitas separações de molibdênio com diferentes quantidades de hidroxilamina. Extraiu-se 300 µg de molibdênio, tendo-se usado 1 ml de HCl (37%) e 2,7 ml de tiocianato.

TABELA IV.26

*Extração de molibdênio por fase única  
- Efeito de hidroxilamina como redutor.*

<i>F.U.: parte aquosa:</i>	<i>6,0 ml</i>
<i>etanol:</i>	<i>8,5 ml</i>
<i>álcool amílico:</i>	<i>10,0 ml</i>
<i>Mo(VI):</i>	<i>300 µg</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>2,7 ml</i>

Hidroxilamina 10% P/v (ml)	% Extração
1,0	91,66
	93,75*
1,5	90,60
	91,62*

\* *dados de duplicata*

A tabela mostra que rendimentos na extração estão dentro de 90%, porcentagens similares a extração de molibdênio sem a presença de redutor na fase única.

## IV.6.4.5 - REDUTOR QUINONA

Os espectros do complexo de molibdênio tiocianato na presença do redutor quinona foram efetuados com 10 µg de molibdênio para se ter uma alta resolução no espectrofotômetro, com 1,0 ml de quinona 0,1N em etanol, dando uma absorvância por volta de 340 nm. Outro espectro foi obtido com a mesma fase única, mas adicionando-se diretamente cristais de quinona na fase única, os quais são dissolvidos rapidamente. O espectro desta solução tem um formato diferente de todos os outros espectros, apresentando uma banda ao redor de 340 nm e um ombro por volta de 400 nm.

Com uma fase única preparada igual a anterior foram efetuadas separações mudando-se a quantidade de quinona.

TABELA IV.27

*Extração de molibdênio por fase única*  
*Efeito de quinona*

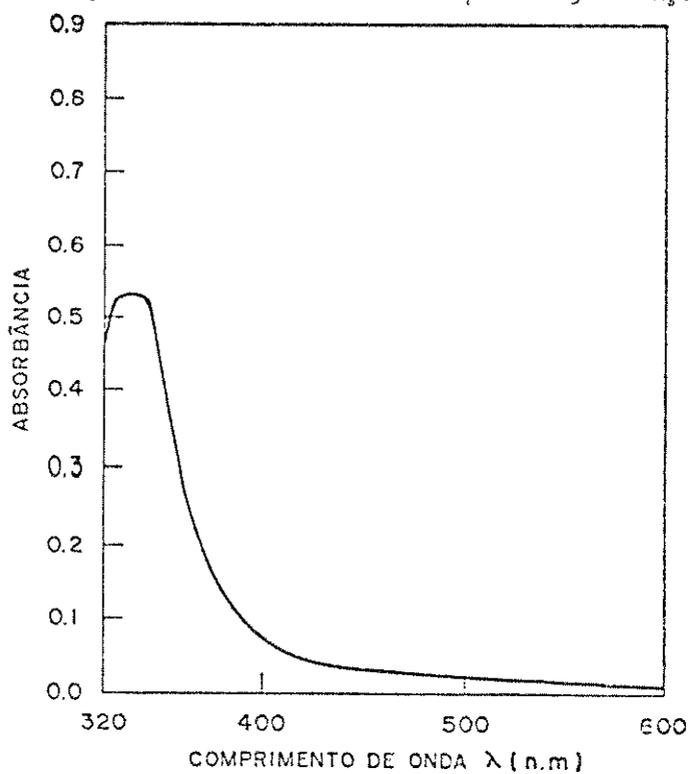
<i>F.U.:</i>	<i>parte aquosa:</i>	6,0 ml
	<i>etanol:</i>	8,5 ml
	<i>álcool amílico:</i>	10,0 ml
<i>Mo(VI):</i>		300 µg
<i>HCl (37%):</i>		1,0 ml
<i>KSCN (10%) P/v:</i>		2,7 ml

Quinona 0,1 N em etanol (ml)	% Extração
0,5	88,33
	89,60*
1,0	81,25
	87,00*
1,5	85,5
	87,5*

\* dados de duplicatas.

FIGURA IV.19

*Espectro de fase única com redutor quinona, solução etanólica.*



*F.U.: parte aquosa: 6,0 ml*

*etanol: 8,5 ml*

*álcool amílico: 10,0 ml*

*Mo(VI): 10  $\mu$ g*

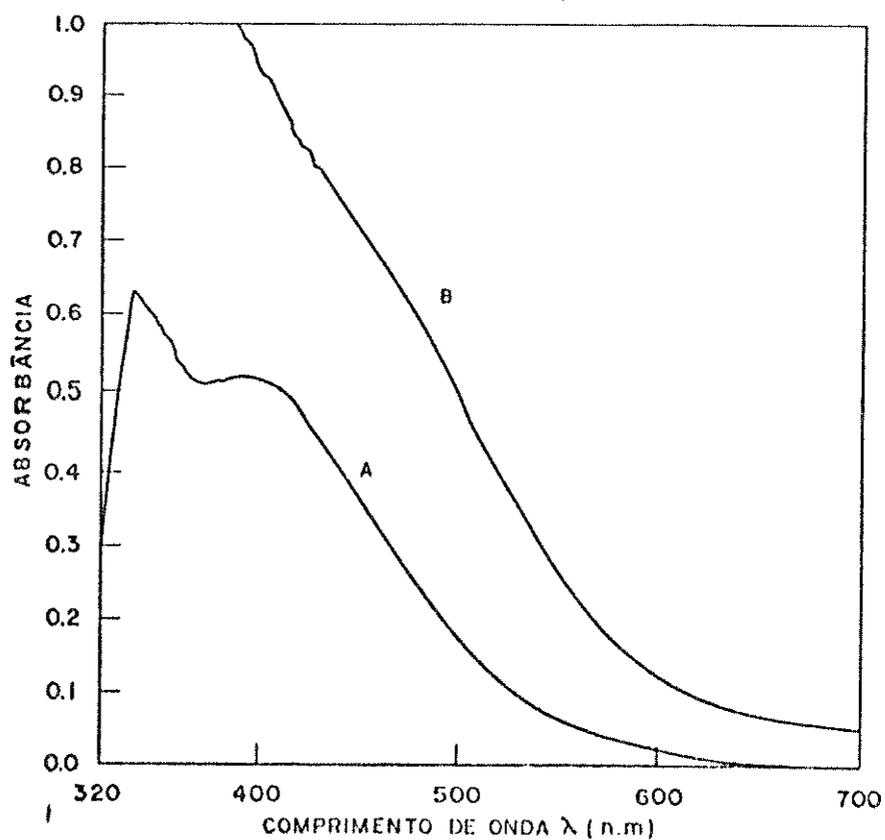
*KSCN (10%) P/v: 2,7 ml*

*HCl (37%): 1,0 ml*

*Quinona 0,1N em etanol: 1,0 ml*

FIGURA IV.20

*Espectros de fase única com redutor quinona, cristais.*



*F.U.: parte aquosa: 6,0 ml*  
*etanol: 8,5 ml*  
*álcool amílico: 10,0 ml*  
*Mo(VI): 10 µg*  
*KSCN (10%) P/v: 2,7 ml*  
*HCl (37%): 1,0 ml*

*Cristais de quinona.*

*A - Espectro tomado após dissolver os cristais de quinona na fase única.*

*B - A mesma solução após 20h de repouso.*

A tabela IV.26 indica a pouca influência da quinona como redutor na fase única. As porcentagens de extração continuam na faixa de 70-90%, como nas extrações de molibdênio onde não se tinha redutor. Esta conclusão ver se-ia reforçada com os espectros de molibdênio-tiocianato na presença de qui-

nona, em nenhum dos quais aparece a banda de absorção de 460 nm, característica do complexo Mo(V)-SCN.

Quando adicionam-se cristais de quinona, na fase única, tem-se um espectro que é totalmente diferente de todos os apresentados no trabalho. Este espectro sugere que a quinona poderia estar atuando como complexante, e não como redutor nessas condições de acidez.

Um estudo mais detalhado a respeito da ação na quinona na fase única neste sistema de separação, poderá ser motivo de um outro trabalho.

#### IV.6.4.6 - REDUTORES CLORETO ESTANOSO E HIDROXILAMINA

O espectro para uma fase única na presença de cloreto estanoso, apresenta uma banda de absorção ao redor de 460 nm.

Inicialmente a presença de cloreto estanoso traz muitos problemas no posterior tratamento da amostra, isto devido que a alta insolubilidade do ácido metaestânico dificulta a análise quantitativa posterior.

Estudos prévios indicaram que não é necessária uma grande quantidade de cloreto estanoso para reduzir o molibdênio em fase única, e assim foi contornado o problema do ácido metaestânico.

Uma solução fase única que contém 300 µg de molibdênio, 2,7 ml da solução de tiocianato e 1,0 ml de hidroxilamina, é acidificado com 1,0 ml de HCl (37%). A esta solução de fase única adicionou-se 0,2 ml (0,53 M em 1N HCl) de cloreto

estamoso para uma redução total do molibdênio.

A análise quantitativa foi feita pelo seguinte processo:

Uma vez separada as duas fases, a fase inorgânica foi transferida para um Becker de 200 ml, sendo aquecido a 60°C, até reduzir o volume a 20 ml, a solução foi transferida para um balão de 25 ml, completando-se o volume com água destilada. Desta solução se toma uma alíquota para realizar a análise de molibdênio pelo método colorimétrico modificado.

A fase orgânica foi transferida para um balão de 50 ml, completando-se o volume com álcool amílico.

Em um funil de separação foram colocados todos os reagentes conforme o método, e também adicionou-se 1 ml de benzeno a 4 ml da solução da fase orgânica em álcool amílico, realizando-se o processo do método colorimétrico.

Com uma alíquota de 3,0 ml da fase orgânica tirou-se um espectro para confirmar o processo empregado. Este espectro é no formato igual a todos os espectros contendo composto colorido de molibdênio quando se usa cloreto estamoso como redutor, conferindo-se assim a validade do processo seguido.

Os resultados mais altos na porcentagem de extração no presente trabalho são estes onde a extração foi efetuada na presença de mistura de redutores.

TABELA IV.28

*Extração de molibdênio por fase única**— Emprego de redutores: Cloreto estanoso e hidroxilamina.*

<i>F.U.: parte aquosa:</i>	<i>6,0 ml</i>
<i>etanol:</i>	<i>8,5 ml</i>
<i>álcool amílico:</i>	<i>10,0 ml</i>
<i>Mo(VI):</i>	<i>300 µg</i>
<i>KSCN (10%) P/v:</i>	<i>2,7 ml</i>
<i>HCl (37%):</i>	<i>1,0 ml</i>
<i>Sn Cl<sub>2</sub> . 0,53M em HCl (1N):</i>	<i>0,2 ml</i>
<i>Hidroxilamina (10%) P/v:</i>	<i>1,0 ml</i>

<i>Amostra nº</i>	<i>% Extração (*)</i>
<i>1</i>	<i>96,2</i>
<i>2</i>	<i>94,5</i>
<i>3</i>	<i>86,5</i>

*(\*) Análise sem secagem seguindo o processo:*

*Fase orgânica da fase única analisada diretamente num funil de separação com a presença dos reagentes do método colorimétrico, a fase inorgânica da fase única analisada diretamente sem secagem.*

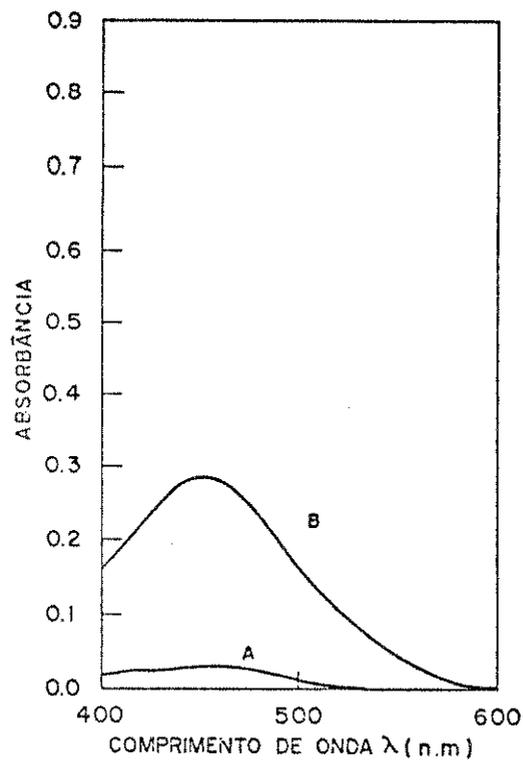
Como os resultados acima mencionados estão em torno de 94%, não podem ser considerados quantitativos. Tentou-se ver se a solução de fase única assim preparada tinha uma alta reprodutibilidade e uma estabilidade com respeito ao tempo, e com estes requisitos ela poderia também servir como um método de análise colorimétrico, mesmo não sendo uma separação quantitativa.

A solução em fase única tem uma alta estabilidade com o tempo, quer dizer que o complexo colorido de molibdênio tiocianato na fase única com a presença de redutores, hidroxilamina e cloreto estanoso não apresenta mudança na intensida-

de da cor. Infelizmente não se tem uma reprodutibilidade, e isto pode ser devido também aos problemas que se apresentaram no estudo do método convencional de extração.

FIGURA IV.21

– Espectro de fase única com redutores hidroxilamina e cloreto estanoso.



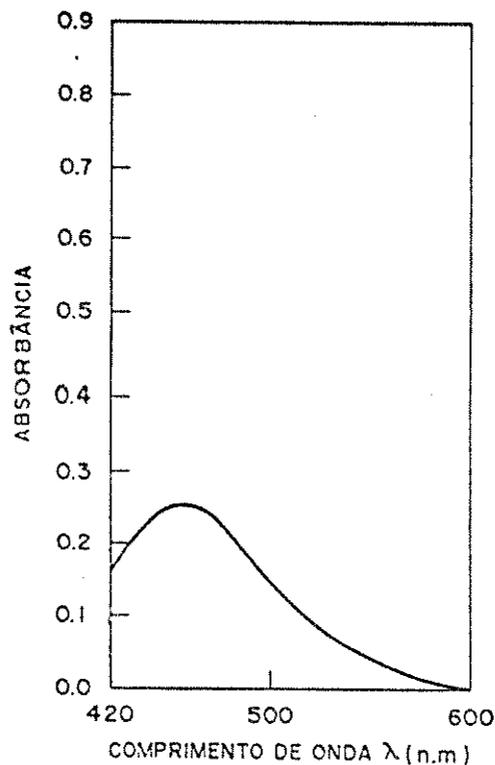
Mo(VI):	10 $\mu$ g
HCl (37%):	1,0 ml
KSCN (10%):	2,7 ml
F.U.: parte aquosa:	6,0 ml
etanol:	8,5 ml
álcool amílico:	10,0 ml

A – Com hidroxilamina (10%): 1,0 ml

B – Com cloreto estanoso (10%) em HCl (1N): 1,0 ml

FIGURA IV.22

— Espectro de fase única com a mistura de redutores: Cloreto estannoso mais hidroxilamina.



Amostra tratada sem secagem. Espectro de confirmação para avaliar-se o composto colorido  $\text{Mo}(\text{SCN})$  é de  $\text{Mo}(\text{V})$ . (TAB. IV.28)

#### IV.7 - COMPORTAMENTO DO COMPLEXO DE MOLIBDÊNIO EM FASE ÚNICA

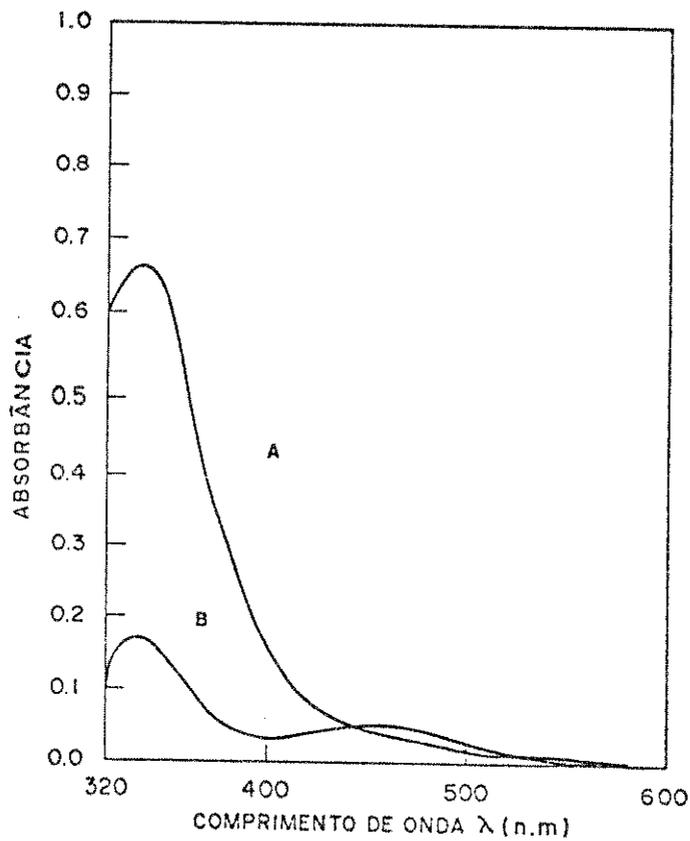
##### IV.7.1 - ESPECTROS

Os espectros apresentados a seguir sugerem que existe a redução de molibdênio(VI) em fase única sem requerer a presença de um redutor, mas esta redução tem uma velocidade lenta.

Esta redução poderia ser devida à presença do tiocianato, que estaria reduzindo o molibdênio do estado de oxidação(VI) a molibdênio(V) /2,6/, ou ao próprio etanol que estaria reduzindo ao  $\text{Mo}(\text{VI})$ , e ele oxidando-se a aldeído etílico.

FIGURA IV.23

— Extração por fase única, complexo Mo-(SCN), sem a presença de redutor na fase orgânica.

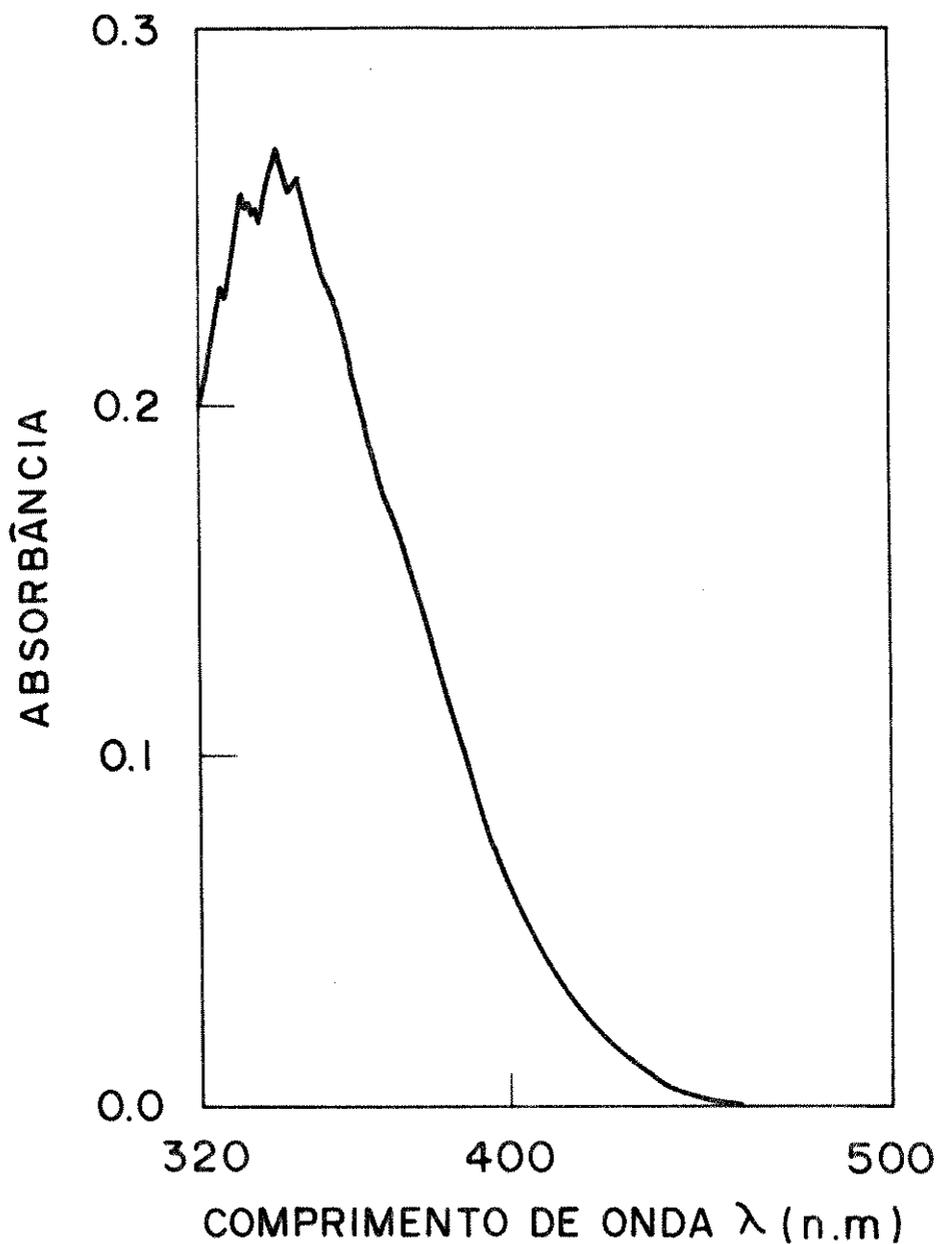


F.U.: parte aquosa: 6,0 ml  
 etanol: 8,5 ml  
 álcool amílico: 10,0 ml  
 Mo(VI): 10 µg  
 KSCN (10%) P/v: 2,5 ml  
 HCl (37%): 1,0 ml

A — Espectro de Mo-(SCN) na fase orgânica imediatamente após a separação.

B — Espectro de Mo-(SCN) na fase orgânica após 2h da separação.

FIGURA IV.24

*Extração por fase única**— Complexo Mo(SCN) sem a presença de redutor na fase orgânica.*

*F.U.: parte aquosa: 6,0 ml*  
*etanol: 8,5 ml*  
*álcool amílico: 10,0 ml*  
*Mo(VI): 5  $\mu$ g*  
*KSCN (10%) P/v: 2,7 ml*  
*HCl (37%): 1,0 ml*

*Sensibilidade máxima do espectrofotômetro, espectro tirado imediatamente após a separação.*

- A hipótese de que a fase única, formada por etanol-álcool amílico-parte aquosa, tem um comportamento como meio redutor, viu-se confirmada pelos espectros anteriores, já que os espectros de fase única e os espectros da fase orgânica após a separação da fase única, mostraram o mesmo efeito com o tempo, apresentando depois de um período de tempo a banda de absorção em 460 nm, que indica a presença de complexo Mo(V)-SCN, do que pode-se concluir que seriam dois os agentes redutores, o ácido tiocianato que reduz na fase única, e o etanol que reduz o molibdênio na fase orgânica após a ruptura da fase única, sendo que as velocidades de reação na redução de Mo(VI) a Mo(V) é muito vagarosa.

#### IV.7.2 - EFEITOS CINÉTICOS

Chamou-se a atenção, quando foram apresentados os resultados das duplicatas que não concordavam entre si dentro da margem porcentual de um erro de 2% aceito em todo o trabalho. Estes resultados sugeriam outro efeito que estivesse influenciando na própria formação ou decomposição do complexo de molibdênio-tiocianato. Um destes efeitos, poderia ser o tiocianato que atua como redutor, sendo favorecida esta redução pela presença de etanol, que em meio ácido tem equilíbrio cetó-enólico /2,40/.

As diferenças entre os valores das duplicatas podem ser devido a fatores de reação, isto é, o molibdênio na fase única poderá se encontrar em diferentes estados de oxidação, uma parte como Mo(VI) (absorção em torno de 340 nm) e outra como Mo(V), sem desprezar o possível estado de oxidação de

(III). Quando molibdênio(VI) era adicionado na fase única dava uma cor amarela-esverdeada, mas depois de um tempo(15 min) passava para uma cor laranja-amarelado. E quando se fazia a separação por fase única destes dois compostos coloridos, aquele que tinha uma cor mais laranja era o que dava maiores rendimentos na extração, e por isso que em muitas experiências se colocou o resultado das duplicatas que em todos os casos eram superiores.

Para ter-se um rendimento uniforme nas duplicatas é que se fez um método, padronizando o trabalho na separação.

A preparação de amostras da fase única se fez com pequenas diferenças de tempo entre uma e outra, ambas eram separadas, ao mesmo tempo em funis diferentes, assim a diferença de tempos entre uma e outra amostra era, no máximo, de 2 min, com isto melhorou-se o resultado nas duplicatas, tendo-se resultados mais concordantes. Eles são mostrados nas tabelas onde não se dão os valores das duplicatas. Os efeitos cinéticos que têm influência nesta fase única poderão ser análogos às reações não complementares do cromo onde se tem um equilíbrio entre os estados de oxidação. O cromo(VI) é reduzido a cromo(III) e o cromo(V) é reduzido a cromo(IV).

#### IV.8 - DISCUSSÃO

##### IV.8.1 - COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO Mo(SCN) EM DUAS FASES E FASE ÚNICA.

Quando foram feitas as separações mediante a técnica convencional, empregando quantidades similares de molibdê-

nio com as mesmas concentrações de reagentes, como eram empregados em fase única com o fim de comparar as porcentagens de extração em ambas as técnicas, obteve-se uma extração de 90% mediante duas fases, isto mostra um rendimento um pouco mais alto ao que se dá na literatura que é de 70% /34/, mas nas mesmas condições por separação mediante fase única obtiveram-se porcentagens de extração que variam entre 85-90%.

Ambas técnicas de separação têm resultados similares, considerando-se que na fase única se tem efeitos cinéticos que podem diminuir o rendimento da extração, não tendo sido apreciados estes mesmos fenômenos na separação mediante duas fases.

Na fase única pode-se separar até 500  $\mu\text{g}$  com rendimentos de 80-90%, mas, por experiências efetuadas nas mesmas condições, mediante técnica de separação por duas fases, só consegue-se extrair até 300  $\mu\text{g}$  com rendimentos de 90%: com 400  $\mu\text{g}$  o rendimento cai para 78%. Em todos estes casos as comparações foram feitas sem emprego de nenhum redutor.

Nos dois métodos se apresenta a problemática da miscibilidade de água na parte orgânica; é um dos pontos pelo qual existe irreprodutibilidade na separação.

Finalmente nesta comparação entre as duas técnicas de separação é preciso explicar que a fase única apresenta uma característica no seu comportamento que não tem similitude com a técnica convencional. Esta é a "semi-polaridade" da fase única. O complexo a ser extraído forma-se num meio semi-polar, que é a mistura de ambas as fases (orgânica e aquosa)

numa só fase, logicamente isto favorecerá um certo tipo de reações.

Esta propriedade é característica da fase única, e poderá ser estudada em detalhes em futuros trabalhos.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

No presente estudo, chegou-se a dois tipos de conclusões: a primeira parte delas refere-se ao método de análise e a segunda ao comportamento da fase única com respeito a extrações por associação iônica.

*No método colorimétrico da acetona conclui-se que:*

– O composto colorido sofre alterações na sua estrutura por pequenas mudanças no meio de reação.

– O método da acetona não é apropriado para análises colorimétricas de precisão.

*No método de Sandell conclui-se que:*

– a irreprodutibilidade do método colorimétrico para o molibdênio deve-se, em grande parte, à água miscibilizada no álcool amílico;

– variações na temperatura dão diferentes absorbâncias do composto colorido, quando se usa álcool amílico;

– a presença da acetona no álcool amílico altera a estabilidade do composto extraído Mo-(SCN);

– existe uma interferência do cloreto de sódio, que produz uma interação desconhecida com o composto colorido de Mo-(SCN);

– a redução de Mo(VI) a Mo(V) não é quantitativa, existindo a necessidade de se usar uma mistura de redutores, não só na fase aquosa como também na fase orgânica, a fim de evitar-se possível oxidação do Mo(V) a Mo(VI). Uma mistura de hidroxilamina e cloreto estanooso evita este problema;

– uma mistura de solventes benzeno-álcool amílico (1:4 em volume) dá resultados satisfatórios, por evitar o problema da miscibilidade da água no solvente extrator.

*Para fase única conclui-se que:*

– por fase única extraiu-se molibdênio em dois estados de oxidação: Mo(VI) e Mo(V);

– a extração de Mo(VI)-(SCN), na fase única, não é dependente da acidez e da concentração do complexante tiocianato;

– a faixa de extração é de 50-500  $\mu\text{g}$  de Mo(VI) e os rendimentos estão entre 70-90%, sem a presença de redutor;

– a fase única tem uma alternativa promissora, além do seu uso analítico, dentro das técnicas para estudos espectrais e configuracionais, por diminuir o problema matemático na resolução de estruturas e possibilitar que se encontrem reações com velocidades pequenas permitindo um estudo detalhado de componentes;

– uma mistura de hidroxilamina e cloreto estano são redutores com os quais se tem uma extração de Mo(V)-(SCN) com rendimentos de 96%;

– a própria fase única fornece um meio redutor onde as reações de Mo(VI) a Mo(V) dão-se com velocidades vagarosas.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. ABBASI, S. Abbas. Extractive separation and direct spectrophotometric determination of Molibdenum with 2- methoxy-N-O-tolybenzohydroxamic acid. *Spem. Sci* II(3) 293-300 (1976).
2. ALIMARIN, I.P.; Fadeeva V.I.; Dorokhova E.N. *Lecture Experiments in Analytical Chemistry*. MIR publishers. Moscow, 1976.
3. AYRES, H.Gilbert. Evaluation of accuracy in photometric analysis *Anal. Chem.* 21,6,652-657 (1949).
4. BABKO, A.K.; PILIPENKO, A.T. *Photometric Analysis*. MIR publishers, Moscow, 1971.
5. BACCAN, N.; DE ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Ed. Edgar Blücher Ltda, 1979.
6. BURRIEL, Marte F.; CABO, Guzman. Action of titanous chloride on the molibdate-tiocyanate *Anal. Chem.* 64(1) 973-981, (1968).
7. DEBAL, E.; CHASSIN, R. Peynot, s. Use of precision colorimetry for elemental micro analysis *Talanta*, 25, 183-184, (1978).
8. ELWELL, W.T.; WOOD, D.F. *Analytical chemistry of molibdenum and tungsten*. Hedehtong Hill AAU, 1971.
9. FOSTER, Dee Snell. *Encyclopedia of Industrial chemical Analysis* Edited by Foster Dee Snell, Vol16 (1972).
10. HODGMAN, D.Charles. *Hanbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio. The chemical Rubber Publishing Co. 42<sup>a</sup> ed. 1960.
11. HOLMAN, J.P. *Termodinamica*. Attacomulco Neucalpm de Juares, Edo. de México. Mc GRAW Hill de México. 2<sup>a</sup> (1975).
12. HURD, L.C.; ALLEN, H.O. Colorimetric determination of molybdenum, A Study of variables involved *Ind.Eng. Chem.* 7,6, 396-398 (1935).

13. KLITINA, V.I.; SUDAKOW, F.P.; ALIMARIN, I.P. Extration of reduced phosphomolybdc Acid with oxygen contaning. Zh, Khim. Anal 20, 1197 (1965).
14. KRAUSKOPF, F.C.; SWARTS, C.E. Molybdenumthicyanate and the qualitative detection of molybdenum J. Am.chem.Soc. 48, 3021, 3027 (1926).
15. LURIE, J.U. Handbook of analytical chemistry Ed. MIR Publishers. Moscow, 1975.
16. MAJUNDAR, A.K.N. Benzoiiphenyl hidroxilamine and its analogues Pergamon Press, 1972.
17. MANZANO, M.F. Extração líquido, líquido por fase única, Estudo do Comportamento de Cr,Mn,Fe,Co,N e Cu, no Sistema Água-acetona-benzeno com acetilacetona. Campinas, 1978. (Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp mimeografada).
18. MAROV, I.N.; DUBROV, J.N.; ELMAKOV, A.N.; MARTINOVA, G.N. an electron Paramagnetic Resonance, Study of bromo thiocyanato and Iodo thiocyanato complex of molibdenum.Rus, J.Inor. Chem, 14,2 (1969).
19. MARTELL, A.E.; CALVIN, M. Chemistry of the metal chelate coumpounds New York Prentice Hall Inc. 1952.
20. MARTINS, J.W. Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com TTA e água-acetona-ciclohexano (ou Benzeno), Campinas, 1974. (Tese, Instituto de Química, Unicamp).
21. MARKLE, G.E.; BOLTZ, Ultraviolet absorption spectrum of molybdenum thiocyanate complex. Anal. Chem 25,8, 1261-1262 (1953).
22. MARKUS, Y.; KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complex, london, Wiley-Intenscience,1969
23. MARKUS, Y. Solvent extraction of inorganic species Chem. Rev.63, 139-170, 1963.
24. MCKAVENEY, J.P.; FREISER, H. Analytical solvent extraction of molybdenum using Acetylacetone. Anal. Chem. 29,2,

- 290-292, (1957).
25. MONIDIPA, Mitra; MITRA, B.K. Liq-liq extraction of molybdenum thiocyanate with hexamethyl phosphortri-amida and direct spectrophotometric determination in the organic phase *Talanta* 24, 698-699 (1977).
  26. MORRISON, G.H. Trace Analysis Physical methods. Interscience Publishers, 1965.
  27. MORRISON, G.H.; FREISER, H. Solvent Extractions in analytical chemistry. New York, Jhon Willey & sons Inc 1957.
  28. MURATA, K.; IKEDA, S. Extraction of Molybdenum(VI) by propylene carbonate *Anal. Chem.* 32, 267-275 (1970).
  29. NEMODRUK, A.A.; BEZROGOVA, E.V. Photochemical reactions in analytical chemistry Determination of molybdenum by a thiocyanate *Zh. Anal. Kh.* 23,6, 768-771 (1968).
  30. OHTA, N. Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) Whit 5 - chloro 8 - hydroxy 7 Iodo quinolina. *Japan. Analysis* 25,9, 537-577 (1976).
  31. PERRIN, D.D. A spectrophotometric study of some molybdenum thiocyanate complex *J. Am chem Soc.* 80, 3540-3547 (1958).
  32. POPA, Grigore. Spectrophotometric study of the complex of molybdenum(VI) with isopropylnoradrenaline (isoprenaline) *Rvta chim* 27,8, 701-703 (1976).
  33. ROSCOE, Ellis; OLSON, R.V. Photometric determination of molybdenum by acetone reduction of the thiocyanate. *Anal. chem.* 22,2 328-330 (1950).
  34. SANDELL, E.B. Colorimetric determinations of traces of metals, 2<sup>a</sup>, New York, Interciencia publishers Ltd. 1950.
  35. SAVARIAR, C.P. ARANACHALAM, M.K. Spectro photometric determination of molybdenum(VI) with 2 mercapto benzo & thiopyrone and Ammonium thiocyanate. *Anal. Chim. Acta.* 69, 305-311 (1974).
  36. SIGGIA, S.; HANNA J.C. Analysis of thre - components systems containing two mutually Immiscible components. A-

- nal. Chem. 21,25, 1086-1089 (1964).
37. SILVA, J.F. Extração liq-liq. por fase única, sistema água-etanol-mic no estudo da separação de Fe-Co-Ni- Cu e Pb com TTA. Campinas, 1978. (Tese de Mestrado - Instituto de Química - Unicamp).
  38. SILVA, J. Extração liq-liq. por fase única de Fe-Cu e estudo de Sinergismo para Co-Ni,Zn e U, sistema água acetona benzeno. Com TTA e Fosfato de tri n-Butila Campinas, 1978. (Tese de Mestrado - Instituto de Química, Unicamp).
  39. TAMHINA, B.; HERAK, M.J. Spectro photometric determination of molybdenum with thiocyanate after extration of tetraphenylarsonium. And tetraphenylphosphonium complex Mic. Chim. Acta 1, 553-560 (1976).
  40. TEDDER, J.M.; NECHVATAL, A. Química Orgânica um Método Mecanicista, Bilbao Ed. Urmo. 1969.
  41. VOGEL, A.I. Química Analítica Cuantitativa Vol.II Bs As. Kapeluzz editores, 1961.
  42. WILLARD, H.H.; MERRIT I, Dean, J.D. Instrumental methods of Analysis ed. New York Van Nostrand Reinhold. 1965.
  43. YATIRAJAN, V.; RAM, J. Separation of molybdenum from interfering elements by extraction as phosphomolybdenum blue Talanta 20, 885-890 (1973).