

UMA NOVA REAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE MOLIBDÊNIO COM ALIZARINA AZUL

Fátima Maria S. de Carvalho e Alcídio Abrão

Coordenadoria de Tecnologia Química

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

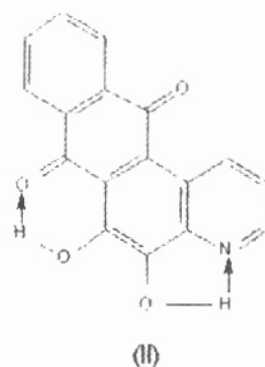
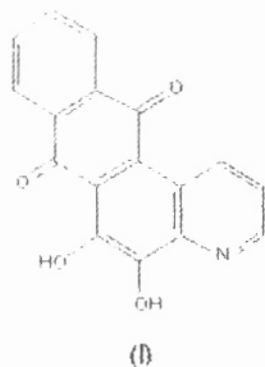
IPEN/CNEN- Caixa Postal 11049- Pinheiros, 05499 - São Paulo

INTRODUÇÃO

Dentre as substâncias coloridas, derivadas da antraquinona, uma das mais antigas e mais importante é a alizarina (1-2-dioxiantraquinona). A primeira síntese desta substância colorida significou um magnífico progresso da química moderna e foi o primeiro exemplo de produto artificial de uma substância colorida existente no reino vegetal (*rubia tinctorum*)⁽¹⁾.

A ação do ácido nítrico sobre a alizarina, em condições específicas, forma a nitroalizarina. Aquecendo-se este produto com glicerina e ácido sulfúrico, obtém-se a alizarina azul, importante corante obtido pela primeira vez por Prud'homme em 1877 e anunciado em 1878, por Graebe⁽²⁾. Vários trabalhos posteriores trazem diferentes rotas de obtenção da alizarina azul, procurando maior pureza do composto^(3,4,5).

A alizarina Azul (Alizarine Blue, 5,6 dihydroxynaphtol [2,3 - f] quinoline - 7,12 - dione; 7,8 - dihydroxy - 5,6 - phtalyquinoline; Alizarinblau; Dioxyanthrachinonchinolin; $C_{17}H_9NO_4$), por sua constituição (I)^(6,7), deveria ter as mesmas características da alizarina e da 8-hidroxiquinolina. Mas não é o caso, pois não é solúvel em álcalis, como a alizarina e nem em ácidos diluídos, como a oxina. Provavelmente é um composto quelato, como representado em (II)⁽⁸⁾.



maestro

Do ponto de vista de aplicações analíticas, cita-se na literatura que somente o íon Cu(II) forma precipitado com uma solução de alizarina azul dissolvida em piridina⁽⁹⁾. O reconhecimento desta reação foi feita por Feigl⁽⁹⁾. O precipitado de cobre é azul e cristalino e tão extraordinariamente estável que não se decompõe por ação de sulfeto ou cianeto, como geralmente acontece com a maioria dos complexos insolúveis de cobre. Belcher e Wilson⁽¹⁰⁾ descrevem um procedimento para a determinação de cobre na presença de cianeto, usando a alizarina azul.

Luk'Yanov e colab.⁽¹¹⁾ descrevem um método para a extração e determinação fotométrica de molibdênio, usando a alizarina azul em mistura com acetato de etila e fosfato de tri-n-butila. Neste caso o elemento deve ser reduzido ao estado de valência(V). Neste trabalho os autores relatam a descoberta de que a alizarina azul também reage com o molibdênio(VI), em meio ácido, produzindo um precipitado de cor violeta.

No presente trabalho, procurou-se, conhecer melhor as reações da alizarina azul com o molibdênio e com outros elementos, tendo-se em vista que o reagente, embora sintetizado há muitos anos, foi pouco explorado.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

1. Alizarina Azul. Prepara-se uma solução saturada de alizarina azul, dissolvendo-se o reagente em piridina, a quente. Deixa-se esfriar à temperatura ambiente. Filtra-se se necessário. Esta solução é bastante estável.

2. Solução estoque de molibdênio. Prepara-se uma solução de 10g/L em Molibdênio, por dissolução de molibdato de sódio dihidratado P.A. em água

desmineralizada. Preparam-se as demais diluições a partir desta solução estoque, por diluição, conforme a demanda.

3. Solução estoque de cobre. Prepara-se uma solução de 10g/L em cobre, dissolvendo-se cloreto de Cu(II) dihidratado em água desmineralizada. As demais soluções foram feitas a partir desta.

4. Soluções de outros elementos. Preparam-se as soluções dos demais elementos estudados (10g/L em cada elemento), por dissolução dos respectivos cloretos em água desmineralizada.

Procedimento

Para a reação de precipitação de cobre, adiciona-se a solução de alizarina azul à solução de cobre, em meio ácido. Nestas condições, além do precipitado de cobre, a própria alizarina azul reprecipita. Pode-se descontaminar o precipitado de cobre tratando-o primeiro com anidrido acético e depois com piridina, removendo-se completamente o excesso do reagente, enquanto o precipitado de cobre-alizarina azul permanece inalterado. Este precipitado é muito volumoso, recomendando-se não precipitar mais que 2 mg do metal.

Para a reação do molibdênio, em um pequeno tubo de ensaio adiciona-se uma gota do analito e em seguida uma gota da solução de alizarina azul. A seguir adiciona-se ácido clorídrico 5M, gota a gota até levemente ácido. Observa-se a formação de um precipitado violeta. Em um segundo tubo faz-se a prova em branco. Reconhece-se facilmente a viragem ácida, pela mudança de cor da própria alizarina, de azul para avermelhado, na ausência de cátions metálicos. Para soluções de molibdênio muito diluídas, a reação de precipitação requer algum tempo, dependendo, portanto, tanto do pH como da concentração do íon.

Diferenciação entre os precipitados de Mo(VI) e Cu(II)

Estabeleceu-se assim, que os dois elementos, molibdênio e cobre, são precipitados em meio ácido por alizarina azul. O precipitado, de cobre tem cor azul, enquanto o de molibdênio apresenta-se violeta, podendo-se diferenciá-los com relativa facilidade, quando a reação dos dois elementos é feita separadamente.

Conseguiu-se diferenciar os dois complexos separando-os de suas soluções por centrifugação e dissolvendo-os com ácido acético glacial. Em seguida fez-se a diluição das soluções com um pouco de água, resultando para o cobre uma solução avermelhada e para o molibdênio uma solução violeta.

Testes de solubilidade

Na tabela I apresentam-se os modos de precipitação dos dois elementos com alizarina azul e alguns testes de solubilização dos mesmos.

Tabela I - Testes de Solubilidade

	Cu(II)	Mo(VI)
NH ₄ OH + Aliz.	ppt	não ppt
NH ₄ OH + Aliz. + HCl	ppt	ppt
NH ₄ OH + Aliz. + HCl + NH ₄ OH	não dissolve	não dissolve
NH ₄ OH + Aliz. + HCl + Py	não dissolve	dissolve

Ppt MoAliz envelhecido

- 1) + HAc glac ⇒ não dissolve
- 2) + NH₄OH ⇒ dissolve parcialmente
- 3) + py ⇒ dissolve

Limites de identificação e diluição

Procurou-se conhecer a sensibilidade para esta nova reação de precipitação do molibdênio com alizarina azul. Em um tubo de ensaio adicionaram-se 10 mL de água e 1 mL de solução de alizarina azul a 1 ug de molibdênio. Em seguida adicionou-se HCl 5M até viragem ácida. Separou-se o precipitado por centrifugação, decorrida uma hora. De maneira análoga preparou-se uma prova em branco. O precipitado apresentou-se com a cor violácea característica e a prova em branco apresentou-se avermelhada. Fez-se a dissolução do precipitado com ácido acético glacial e diluiu-se com 2 mL de água, resultando uma solução vinho. Fez-se o mesmo tratamento para a prova em branco, restando uma solução avermelhada. Pode-se assim distinguir nitidamente a presença de molibdênio. Adicionou-se a seguir carbonato de sódio até solução francamente alcalina, resultando para o molibdênio solução vinho e para o branco solução azul-claro. Portanto, é possível distinguir-se a presença de 1 ug de molibdênio em 10 mL de solução.

DISCUSSÃO

Alizarina Azul para uma nova reação do molibdênio

Os autores confirmaram a reação de precipitação do molibdênio(VI) com alizarina azul em meio ácido. Obtem-se um precipitado cristalino, de cor violeta. Partindo-se de 3 ou mais microgramas de Mo, a reação de precipitação é imediata. Para massas menores o precipitado se forma depois de alguns minutos. A reação não ocorre em meio alcalino, pois a alizarina azul dissolvida em piridina e em meio amoniacal não precipita o molibdênio(VI). Acidificando-se o meio reacional o precipitado ocorre imediatamente. Uma vez formado o precipitado, o mesmo não se dissolve com hidróxido de amônio à temperatura ambiente.

Comportamento de outros elementos

No presente trabalho verificou-se que os seguintes cátions não formam precipitado com a alizarina azul em meio ácido clorídrico: Re(VII), U(VI), Cr(VI), W(VI), V(V), Te(IV), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), Au(III), Al(III), Bi(III), Sb(III), Pr(III), Sc(III), Ba(II), Sr(II) e Ni(II). Destes, Co(II), Ni(II) e Zr(IV) dão soluções azuis e Sb(III), Te(IV), Pr(III), Ba(II), Sr(II), Sc(III), e Fe(III) dão soluções avermelhadas em meio ácido clorídrico.

Caracterização do composto molibdênio-alizarina azul

Continua-se o desenvolvimento deste trabalho para a caracterização do complexo formado pela alizarina azul com o molibdênio(VI), por meio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica(TG e DTG), difração de raios-X(método do pó) e análise elementar.

Aplicações

Esta nova reação deverá ser explorada em esquemas de química analítica para a separação e reconhecimento do molibdênio. Cobre(II), virtualmente o único cátion a ser precipitado nas mesmas condições do Mo(VI), pode ser facilmente separado em meio neutro ou levemente ácido em resina de troca catiônica, na qual é fortemente adsorvido, enquanto Mo(VI) passa quantitativamente no efluente.

A precipitação do alizarinato de molibdênio em meio ácido clorídrico permite também a separação dos elementos que se apresentam como cátions em meio ácido, como Te(IV) e Te(VI), W(VI) < V(V) e Re(VII).

Aplicações em radioquímica poderão ser exploradas para a separação do molibdênio com auxílio de um carreador não isotópico, com a preferência pelo uso de Cu(II). A reação de molibdênio com alizarina azul poderá ser útil ainda na separação de molibdênio-99 dos outros produtos de fissão do urânio irradiado, para a obtenção do tecnécio-99m. Após a separação do urânio, por exemplo, por extração com solventes, o molibdênio de fissão poderá ser coletado com molibdato (carreador estável) ou com cobre (carreador não isotópico)

REFERÊNCIAS

[1] G. Panizzon, *Trattato di Chimica Delle Sostanze Coloranti Artificiali e Naturali*, Parte Prima, Ubrico Hoepli-Editore Libraro Della Real Casa Milano, pg.483- 527, (1918)

[2] W. Micher, Ber, 11(1), 518, (1878)

[3] C. Graebe, Ber, 11(2), 1646, (1878)

- [4] G. Auerbach, J. Am. Chem. Soc., 35, 799, (1879)
- [5] A. Knueppel, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 29(1), 703, (1896)
- [6] P. Castan, *La Chimie des Matières Colorantes Organiques*, Gaston Doin et Cie Editeurs a Paris, pg 342, (1926)
- [7] Welcher, Organic Analytical Reagents, volume(IV), pg. 437, ()
- [8] F. Feigl and A. Caldas, An. Chim. Acta, 8, 339, (1953)
- [9] F. Feigl, *Spot tests in Inorganic Analysis*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam,(1958)
- [10] R. Belcher and C. L. Wilson, *New Methods in Analytical Chemistry*: Reinhold Publishing Corporation: New York (1955)
- [11] V. L. Luk'Yanov, E. P. Duderova, T. E. Barabanova, E. F. Novak: Method of Molybdenum Determination, Sposob Opredeleniya Molibdena, Soviet Patent Document 916409/A/, Int.Cl.Sup(3) C01 G 39/00; G 01 N 21/27; B 01 D 11/04. 3p. 14 Apr 1980. B 1100.