

UMA NOVA REAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE MOLIBDÊNIO COM ALIZARINA AZUL *

FÁTIMA MARIA S. DE CARVALHO E ALCÍDIO ABRÃO
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES-IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049 - CEP 05499 - São Paulo

SYNOPSIS. -Carvalho, F.M.S. de & Abrão, A. 1995. A novel precipitation reaction of molybdenum with alizarine blue. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 44(2), 1-4.

This paper reports a novel precipitation reaction for molybdenum using alizarine blue (7,8 dihydroxy-5,6-phthalquinoline). The precipitate formed in acidic medium is crystalline and has a violet color. Only copper(II) forms a precipitate in the same conditions, but it can be differentiated by its colour. The alizarin blue copper(II) precipitate is blue, while the precipitate formed with molybdenum and alizarine blue is violet.

The reaction is very sensitive. Using three or more micrograms of molybdenum(VI) the precipitation occurs immediately. For smaller masses of molybdenum the precipitate appears after a few minutes. With this novel reaction it is possible to identify 0.1 microgram of molybdenum. Molybdenum is not precipitated from an alkaline medium.

The following ions do not precipitate with alizarine blue from hydrochloric acid: 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) and Ni(II). The ions of Co(II), Ni(II) and Zr(IV) develop blue solutions, while Sb(III), Te(IV), Pr(III), Ba(II), Sr(II), Sc(III) and Fe(III) exhibited reddish color in hydrochloric acid.

This novel precipitation reaction will be explored in analytical chemistry for separation and identification of molybdenum.

Key Words: Molybdenum, Alizarine Blue, Precipitation reaction.
(Recebido em 20/03/95. Aceito para publicação em 27/03/95)

RESUMO

Apresenta-se uma nova reação para o molibdênio com alizarina azul, obtendo-se um precipitado cristalino violeta. A reação ocorre em meio ácido. Somente o íon Cu(II) forma precipitado nas mesmas condições, diferenciando-se pela cor. O precipitado de cobre é azul enquanto o precipitado de molibdênio é violeta.

A reação é muito sensível. Partindo-se de 3 ou mais

microgramas de Mo(VI), a reação de precipitação é imediata. Para massas menores o precipitado se forma depois de alguns minutos. Pode-se identificar 0,1 micrograma de Mo(VI) com a nova reação. Esta não ocorre em meio alcalino.

Os seguintes íons 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). Os íons Co(II), Ni(II) e Zr(IV) dão soluções azuis, enquanto Sb(III), Te(IV), Pr(III), Ba(II), Sr(II), Sc(III) e Fe(III) dão soluções avermelhadas em meio ácido clorídrico.

Esta nova reação será explorada em esquemas de

* Trabalho apresentado no XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, RS, out. 1994

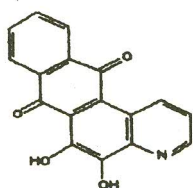
química analítica para a separação e reconhecimento do molibdênio.

INTRODUÇÃO

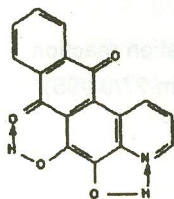
Dentre as substâncias coloridas, derivadas da antraquinona, uma das mais antigas e mais importante é a alizarina (1-2-dioxiantraquinona). A primeira síntese desta substância colorida significou um magnífico progresso da química moderna e foi o primeiro exemplo de produto artificial de uma substância 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 [3-5].

A alizarina Azul (Alizarine Blue, 5,6 dihydroxynaphthol [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].



(I)



(II)

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 [8]. 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. Procuraram também 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

Procurou-se conhecer o comportamento dos íons Cu(II) e Mo(VI) na presença de alizarina azul em hidróxido de amônio, ácido clorídrico e piridina. Enquanto o íon de Cu(II) é precipitado por alizarina azul em meio NH_4OH , o Mo(VI) continua solúvel. Em meio clorídrico, ambos os íons formam os precipitados característicos (cobre, azul e molibdênio, violeta) com a alizarina azul.

O precipitado de cobre não se dissolve com piridina, enquanto o precipitado obtido com o molibdênio é dissolvido. Fez-se também o tratamento de um precipitado envelhecido de Mo(VI) com alizarina azul: a) com ácido acético glacial, o qual não se dissolveu; b) com hidróxido de amônio, no qual se dissolveu apenas parcialmente e c) com piridina, na qual é totalmente solúvel.

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 μg 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 μg 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 a precipitação 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 de alizarinato de molibdênio em meio ácido clorídrico permite também a separação dos elementos que se apresentam como ânions 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 BIBLIOGRÁFICAS

1. PANIZZON, G. 1918. Trattato di Chimica Delle Sostanze Coloranti Artificiali e Naturali, Parte Prima, Ulrico Hoepli-Editore Libraro Della Real Casa Milano, pg.483- 527.

2. MICHER, W. 1878. Ber., 11, 518.

3. GRAEBE, C. 1878. Ber., 11, 1646.

4. AUERBACH, G. 1879. J. Am. Chem. Soc., 35, 799.

5. KNUEPPEL, A. 1896. Ber., 29, 703.

6. CASTAN, P. 1926. *La Chimie des Matières Colorantes Organiques*, Gaston Doin et Cia Editeurs a Paris, pg 342.

7. WELCHER, F.J. 1948. *Organic Analytical Reagents*, volume(IV), pg. 437.

8. FEIGL, F. & CALDAS, A.. 1953. An. Chim. Acta, 8, 339.

9. FEIGL, F. 1958. *Spot tests in Inorganic Analysis*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam.

10. BELCHER, R. & WILSON, C.L. 1955. *New Methods in Analytical Chemistry*: Reinhold Publishing Corporation: New York.

11. LUK'YANOV, V.L.; DUDEROVA, E.P.; BARABANOVA, T.E. & NOVAK, E.F. : Method of Molybdenum Determination, Sposob Opreleniya Molibdena, Soviet Patent Document 916409/A/Int.Ci.Sup(3) C01 G 39/00; G 01 N 21/27; B 01 D 11/04. 3p. 14 Apr 1980. B 1100.