

DOSAGEM DE SILÍCIO EM SÍLICO-FOSFATOS NATURAIS

Jeannine Odette Cassedanne (*)

Hamilcar Freire de Carvalho (*)

(*) Instituto de Geociências - UFRJ

Abstract - This study describes a silicon volumetric titration in minerals silico-phosphates. Silicon is precipitated as quinolin silico-molibdate and molybdenum is titrated by complexometric-accumulation method. In the range of 0,5 to 2,5 mg of silicon, a precision of about 0,5% is reached with a good reproductibility. A previous elimination of phosphates ions is necessary.

Resumo - No presente trabalho, os autores descrevem uma dosagem volumétrica do silício aplicada a quantidades da ordem do miligrama, e utilizada principalmente em sílico-fosfatos naturais. O silício é separado sob a forma de sílico-molibdato de quinoleína e o molibbdênio é determinado por dosagem complexométrica por acumulação. Na faixa de 0,5 a 2,5 mg de silício, a precisão atingida é da ordem de 0,5%, com uma boa reprodutibilidade. Uma eliminação prévia dos íons fósforo é indispensável.

INTRODUÇÃO

A dosagem de silício em minerais é geralmente efetuada, atualmente, por via instrumental - essencialmente colorimetria ou fluorescência de Raios X - ou ainda por fluorização e insolubilização na via úmida; a volumetria é pouco utilizada. No presente estudo, descrevemos um método volumétrico por complexometria do Molibbdênio do sílico-molibdato de quinoleína que possa ser aplicado em sílico-fosfatos naturais com uma precisão razoável e uma boa reprodutibilidade por quantidades da ordem do miligrama.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO

A dosagem se processa em duas etapas: uma primeira trata da separação do silício como sílico-molibdato de quinoleína, a segunda, da dosagem complexométrica do molibbdênio contido no precipitado de sílico-molibdato anteriormente obtido.

Como o silício será precipitado sob a forma de sílico-molibdato, é necessário retirar da solução de ataque do mineral todo o

fósforo que, se não for o caso, precipitaria conjuntamente com o silício como fosfo-molibdato de quinoleína nas mesmas condições, e falsificaria os resultados relativos ao silício.

É possível que, no caso de soluções de ataque muito ácidas, uma parte do silício se separe como sílica gelatinosa, amorfa; neste caso, ela é coletada, dissolvida em álcalis e tratada separadamente pelo mesmo método (sílico-molibdato de quinoleína).

A escolha do sílico-molibdato de quinoleína $(C_9H_7N)_4H_4, SiO_4, 12 MoO_3$, precipitado a partir do complexo sílico-molibdico de amônio, apresenta as seguintes vantagens:

- o precipitado forma-se facilmente e é pesado,
- sua fórmula estoquiométrica indica 12 Mo para cada Si, ou seja um percentual ponderal de 40,99 mg de Mo/mg de Si,
- a dosagem complexométrica de Mo^{5+} por acumulação e retornos de Zinco (vide adendum nº 1) padronizado, permite atingir uma precisão de $\pm 0,15\%$ na faixa de 2 mg de

silício.

Precisão do silício-molibdato de quinoleína

A adição na solução ácida de ataque do mineral, ou no filtrado, igualmente ácido do fosfo-molibdato de amônio, no caso de se tratar de um fosfo-silicato, de molibdato de amônio em excesso, determina a formação de ácido silício-molibdico, amarelo, que fica em solução. Para dosar o molibdênio, deve-se, então, isola-lo sob a forma de silício-molibdato de quinoleína.

Esta precipitação é realizada em dois tempos:

- formação do silício-molibdato alcalino,
- precipitação do silício-molibdato de quinoleína.

Técnica

Para uma solução contendo até 2,5 mg de Si em 20 ml:

- adicionar 5,0 ml de molibdato de amônio a 16% em amônia (vide *adendum* nº 2)
- no pH-metro e com agitação constante, levar a pH 2,0 com HCl 1/10 e ácido acético, completar a 70-75 ml.- levar em banho-maria fervendo e deixar 10 a 15 minutos. Esfriar; o complexo silício-molibdico de amônio, amarelo e solúvel, estará totalmente formado.

Como a solução deve estar muito clorídrica para evitar a precipitação do molibdato de quinoleína a ser formado, o que viria a ser uma fonte de erros na dosagem do molibdênio -, adiciona-se 35 ml de ácido clorídrico concentrado, e em seguida gota a gota, agitando sempre, 6,0 ml de solução clorídrica de quinoleína a 2% (vide *adendum* nº 3).

No caso frequente, onde se opera sobre o filtrado do fosfo-molibdato, é necessário expelir o ácido nítrico em solução; para isto, ferve-se o filtrado em presença de HCl até desaparecimento das fumaças rutilantes. A quantidade de molibdato de amônio necessária à formação do silício-molibdato pode ser então diminuída, já que o filtrado contém o excesso de molibdato alcalino usado na precipitação do fosfo-molibdato de amônio.

Obtém-se um precipitado amarelo-claro, pesado, de silício-molibdato de quinoleína.

Levar em banho-maria fervendo por 5 minutos e, em seguida, esfriar a temperatura inferior a 15°C.

Obtenção da solução de molibdênio

O precipitado é filtrado sob vácuo em tulipa fina (nº 4), cujo fundo deve estar revestido de polpa de papel, pois o precipitado, apesar de pesado, tem granulometria fina; a polpa proporciona uma filtração rápida e total.

A lavagem é efetuada com HCl 1/3 e não com água, que dissolveria parte do precipitado; isto contrariando autores conceituados (Vogel, entre outros).

Com o mínimo de NaOH 1M, o precipitado é dissolvido e a polpa bem lavada com água. Levar a volume conhecido, se quiser fazer mais de uma dosagem volumétrica.

Uma segunda precipitação pode ser efetuada no filtrado para assegurar uma melhor recuperação do molibdênio.

O molibdato de quinoleína passou a molibdato de sódio, Na_2MoO_4 . O silício passou a silicato de sódio, solúvel, e a quinoleína, que fica igualmente em solução, não perturba a dosagem complexométrica do molibdênio.

DOSAGEM DO MOLIBDENIO

Esta dosagem descrita em trabalho anterior (Cassedanne & Carvalho, 1981), do molibdênio contido na solução anterior, se processa em dois tempos:

- o primeiro consta da redução do molibdênio 6+ a molibdênio 5+; isto porque só o molibdênio 5+ faz com o EDTA um complexo suficientemente estável para permitir a dosagem;

- no segundo tempo, efetua-se a dosagem complexométrica, com retornos de cobre, segundo Schwarzenbach & Flaschka (1959), ou melhor, com retornos de zinco ou de chumbo, que sendo incolores, não modificam a cor da solução a ser dosada e permitem uma melhor apreciação da viragem do indicador metalocrômico.

Técnica

Uma alíquota da solução contendo o molibidênio é adicionada de ácido sulfúrico concentrado e de amônia igualmente concentrada em proporções bem definidas para obter uma boa redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} . Deve-se contar 5,0 ml de ácido sulfúrico e 2,0 de amônia para até 40 mg de molibidênio contidos em 100 ml de solução.

Essas proporções, estabelecidas após cuidadosos estudos das proporções/rendimentos, permitam obter um pH e uma concentração em ácido sulfúrico que evitam a formação dos estágios intermediários de redução, os "azuis de molibidênio", indesejáveis, porque prejudicariam a dosagem.

A hidrazina é adicionada, sólida, por pequenas porções à solução fervendo e a ebulição mantida por 5 a 10 minutos. O molibidênio $5+$ é amarelo, sem traços de azul.

Adiciona-se neste momento uma quantidade conhecida de EDTA 0,05M, em largo excesso, e deixa-se esfriar.

A seguir, e no pH-metro, eleva-se o pH, muito ácido, até 4,6 a 4,8 em caso de retornos de cobre, ou até pH 5,5 em caso de retornos de zinco ou chumbo. Um tampão acético deve ser utilizado.

Procede-se então a dosagem complexométrica usando soluções padronizadas a 0,05 ou 0,1M, e EDTA 0,1M.

Os indicadores metalocrômicos mais convenientes para esses metais são: o-PAN para o cobre e alaranjado de xilenol para o zinco e o chumbo.

Sabendo que:

1 ml de EDTA 0,05M corresponde a 9,954 mg de molibidênio - e não 4,797 como poderia ser suposto - e que, no sílico-molibdato, 40,99 mg de molibidênio correspondem a 1,00 mg de sílcio, deduz-se:

1 ml de EDTA 0,05M corresponde a 0,23406 mg de sílcio.

PRECISÃO DA DOSAGEM

A precisão da dosagem depende dos erros cometidos na separação do sílico-molibdato e na volumetria.

Erro cometido na volumetria:

A simulação de dosagens acumulativas permite, para quantidades de cerca de 20,0 mg de molibidênio, dosadas por EDTA 0,05M e retornos de cobre ou de chumbo 0,1M obter uma precisão da ordem de 0,03 mg de molibidênio, ou seja $\pm 0,15\%$. É claro que se a quantidade de molibidênio a ser determinada fosse maior, o erro relativo seria menor e a precisão melhorada.

A dosagem complexométrica de soluções-padrões de molibidênio 99,99% deu resultados idênticos.

É possível, então, para a dosagem volumétrica do molibidênio, usar uma alíquota da solução sódica do precipitado de sílico-molibdato de quinoleína para entrar na faixa de trabalho preconizada, respeitando as condições por nós observadas.

Erro cometido na recuperação:

O erro total, definido pelo tratamento de soluções-padrões contendo respectivamente 0,5 - 1,0 e 2,50 mg de sílcio é da ordem de $\pm 0,5\%$. Como o erro na volumetria não passa de 0,15%, pode-se admitir que a recuperação do sílcio situa-se em torno de 99,7% após duas precipitações sucessivas do sílico-molibdato de quinoleína.

Comparação com a gravimetria:

A gravimetria do sílico-molibdato de quinoleína não elimina o erro sobre a recuperação, que é de longe o mais importante.

Por outro lado, um erro de 0,1 mg - na balança analítica comum - em um peso de 39,678 mg de precipitado, correspondendo a 20,00 mg de molibdato, conduz a um erro de $\pm 0,25\%$ superior ao erro da volumetria por acumulação. A dosagem complexométrica parece mais interessante na faixa de trabalho que utilizamos.

APLICAÇÃO A UM SILICO-FOSFATO NATURAL

A metodologia acima descrita foi empregada para determinar o teor de sílcio contido numa amostra de fosfato rico em sílcio; trata-se de um fosfato procedente do

pegmatito de Olho d'Água (Minas Gerais), e pertencente a família da Florencita-Plumbogummita cuja fórmula inclui alumínio, alcalino-terrosos ou chumbo, ou terras raras e podendo ser incluído no grupo da crandallita: $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A dosagem do silício, que substitui parcialmente o fósforo na fórmula da amostra de Olha d'Água, indicou um percentual de 3,7% de silício ou seja, $7,9\% \text{ de } \text{SiO}_2 \pm 0,5\%$.

Os resultados de cinco dosagens completas efetuadas em quantidades da ordem de 50 mg de mineral atacado por fusão alcalina, indicaram uma boa reprodutibilidade.

No caso de ter um mineral apresentando um fraco teor de silício, é possível, no momento do ataque, acrescentar uma quantidade conhecida de sílica de alta pureza (padrão), para entrar na faixa de trabalho que admite esta metodologia.

CONCLUSÃO

Esta dosagem é demorada e minuciosa, mas não apresenta dificuldades importantes. Os resultados são reprodutíveis e o método permite dosar, com uma precisão superior à gravimetria, quantidades de silício da ordem do miligrama.

REFERÊNCIAS

CASSEDANNE, J.O. & CARVALHO, H.F. (1981)
- Sur un dosage compléxométrique do phosphore en très petites quantités dans les minéraux. An. Acad. bras. Ciênc., 54,

p. 779-783, Rio de Janeiro.

CASSEDANNE, J.O. & CARVALHO, H.F. - Dosages volumétriques par accumulation (em via de redação).

CHARLOT, G. (1974) - Chimie analytique quantitative. Masson & Cie. Editeurs, vol. 11, p. 514, Paris.

SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. (1969) - Complexometric titrations. Methuen & Co. Ltd., p. 225.

VOGEL, A.I. (1964) - A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Longmans Green & Co. Ltd., p. 580-581.

ADENDA

1 - O zinco pode ser substituído por cobre ou chumbo, padronizados.

2 - Solução de molibdato de amônio a 16%, em amônia: . 80 g de molibdato de amônio "hepta". $(\text{NH}_4) \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 80 ml de amônia concentrada + q.s. de H_2O para 500 ml.

Dissolver o molibdato na amônia e completar a 500 ml com H_2O .

3 - Solução de quinoleína:

- 20 ml de quinoleína pura - 25 ml de ácido clorídrico concentrado
- 800 ml de água quente

Dissolver a quinoleína na solução quente de água adicionada do ácido clorídrico; agitar e deixar esfriar. Filtrar, se for necessário.