



ESTABILIZAÇÃO DO ÁCIDO BETA-SILICOMOLÍBDICO PELO ÁLCOOL BUTÍLICO TERCIÁRIO. APLICAÇÃO AO DOSEAMENTO DO SILÍCIO

Verifica-se por via espectrofotométrica que o álcool butílico terciário é um bom estabilizador do ácido β -silicomolíbico. Com base nesta propriedade, estabelece-se um processo de avaliação de microgramas de sílica, com elevado grau de precisão.

1 — INTRODUÇÃO

Os estudos feitos até 1952 sobre o ácido silicomolíbico, e suas aplicações analíticas, conduziram a resultados algo contraditórios sobre as propriedades químicas e físicas do composto. Nesse ano STRICKLAND [1, 2, 3] notou que no chamado ácido silicomolíbico estão presentes duas espécies que podem ser identificadas por via espectrofotométrica, e que ele designou por ácidos α -silicomolíbico e β -silicomolíbico.

Segundo Strickland quando se junta a solução de um silicato a outra de ácido molíbico forma-se primeiramente o isómero β que espontaneamente se transforma no isómero α , termodinamicamente mais estável; a velocidade da transformação depende do valor do pH do meio [4] e também da força iónica.

SHERLAK [5] verificou que numa mistura de água e álcool etílico, a 50 % em volume, não se dava praticamente a dita passagem de um para o outro isómero. CHALMERS e SINCLAIR [6] reconheceram que outros compostos orgânicos polares, e entre eles a acetona vulgar, possuem análoga propriedade estabilizadora da espécie β .

Em 1973 FLASCHKA e TICE [7] notaram que o sulfolano (di-óxido 1,1 tetra-hidrotiofeno) substituiu com vantagem a acetona na dita acção estabilizadora, quer por ser menos volátil do que ela, quer por provocar uma absorvância maior ao comprimento de onda de 400 nm.

Está provado que a transformação « β -ácido \rightarrow α -ácido» é lenta nas soluções fortemente acidificadas (pH < 1,8), condição esta que é necessária para a preparação do ácido silicomolíbico; e assim os resultados analíticos, espectrofotométricos, baseados nas quantidades do isómero α existente em certo momento, poderão ser inseguros. Por isto nos parece haver vantagem na estabilização da espécie β .

No presente artigo apresentamos alguns dos resultados dos estudos que realizámos sobre a estabilização da espécie β pelo álcool butílico terciário, que escolhemos por ser miscível com água em todas as proporções e ter muito escassas propriedades redutoras.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

Molibdato de sódio, BDH, AnalaR, com o qual preparámos uma solução 0,5 M.

Sílica purificada pelo processo usual e carbonato de sódio, BDH, puro, AnalaR. Fundimos pequenas quantidades de sílica com a adequada quantidade do carbonato de sódio. A partir do fundido preparámos soluções de silicato de sódio que nunca encerraram mais de 180 μg de sílica por mililitro.

Ácido clorídrico, BDH, AnalaR, com o qual obtivemos soluções 1,5 M.

Álcool butílico terciário Merck, AnalaR.

Todas as soluções, preparadas com água bidestilada, foram guardadas em frascos de polietileno. Usámos material aferido a 25 °C para as medições de volumes de líquidos.

2.2 — EQUIPAMENTO

Nas determinações espectrofotométricas utilizámos um aparelho Beckman DU, tintas de quartzo de 1 cm de percurso óptico, estando o sistema sempre termostatado a $25,0 \pm 0,2$ °C.

Os valores de pH foram obtidos num aparelho digital Radiometer PHM 52, ligado a um par de eléctrodos de vidro e calomelanos.

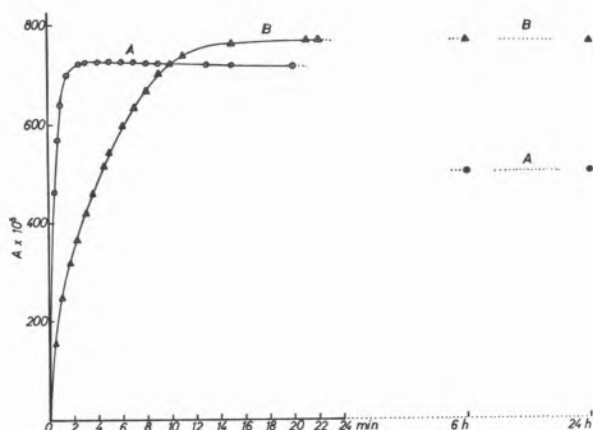


Fig. 1

Curva A: Variação da absorvância do ácido β -silicomolíbico ao $\lambda = 430$ nm, com o tempo, em meio aquoso

Curva B: Idem, em meio alcoólico 45 % v/v

2.7 — PROCEDIMENTO

Como plano de investigações estabelecemos os seguintes grupos de experiências:

- Meio exclusivamente aquoso;
- Meio aquoso, com posterior adição de álcool;
- Meio parcialmente alcoólico;
- Verificação da reprodutibilidade de resultados.

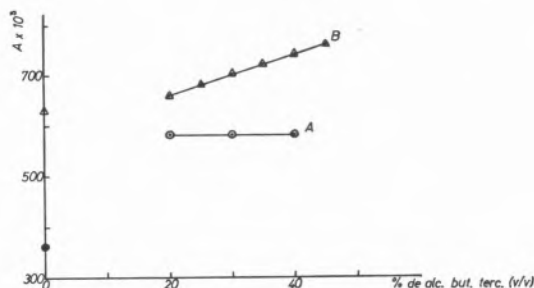


Fig. 2

Absorvâncias 30 min \blacktriangle após o início da reacção e após 24 horas \bullet

A — Estabilização do ácido β -silicomolíbico após a sua formação;

B — Formação do ácido β -silicomolíbico e sua estabilização quando a reacção se processa em presença de álcool.

i) Em meio aquoso preparámos o ácido silicomolíbico misturando 1 ml de solução de molibdato, 1 ml de solução de HCl, e completando o volume de 10 ml com H_2O bidestilada. Desta solução retirámos 2 ml para uma tina do espectrofotómetro e adicionámos 0,5 ml de solução de silicato. Depois de rápida agitação da mistura começámos as leituras da absorvância 15 s após o início da reacção e ao longo do tempo (fig. 1, curva A) ao comprimento de onda de 430 nm.

ii) Neste grupo de experiências obtivemos o ácido silicomolíbico, como no grupo anterior, em meio aquoso. Decorridos os três primeiros minutos de reacção, ao fim dos quais a absorvância atinge o seu valor máximo (curva A, fig. 1), adicionam-se quantidades diferentes de álcool butílico terciário de experiência para experiência, entre as concentrações 20 % a 45 % V/V (fig. 2, gráf. A).

iii) Num outro grupo, o meio parcialmente alcoólico foi constituído por mistura de 1 ml da solução de

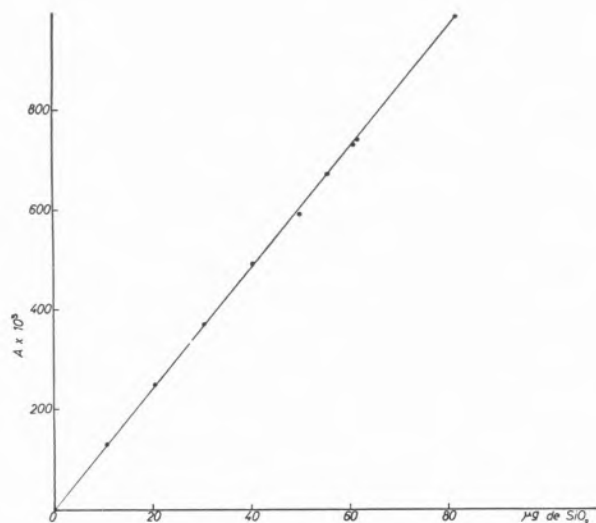


Fig. 3
Verificação do grau de reprodutibilidade

molibdato, 1 ml da solução de ácido clorídrico e volumes variáveis (2,5 a 5,0 ml) duma experiência para outra, do álcool butílico, completando-se sempre 10 ml com água bidestilada (o que leva às concentrações referidas em *ii*). Desta mistura bem homogeneizada foram retirados 2 ml para a tina do espectrofotómetro e adicionados 0,5 ml de solução de silicato de sódio. Em seguida acompanhámos a evolução da reacção por medida espectrofotométrica (fig. 1, gráf. B, e fig. 2, gráf. B) ao mesmo comprimento de onda.

iv) Outra série de experiências teve por objectivo a verificação do grau de reprodutibilidade dos resultados. As amostras de sílica foram fundidas com excesso de carbonato de sódio, o silicato diluído até obtermos soluções de concentrações adequadas às medições espectrofotométricas (fig. 3). Uma solução padrão foi preparada pelo mesmo processo.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode reconhecer-se pela observação directa do gráf. A da fig. 1, em meio somente aquoso a reacção é muito rápida, atingindo-se o máximo da absorvância em cerca de três minutos. Depois, a partir desse valor máximo, começa um lento decréscimo que, em concordância com precedentes

resultados [1, 2, 3], corresponde à progressiva passagem do isómero β para o isómero α . A curva B do mesmo gráfico traduz o andamento da reacção em presença de 45 % do álcool butílico terciário. Nota-se que são necessários cerca de 15 minutos após o início da reacção, para o sistema atingir o equilíbrio.

Comparando as duas curvas A e B devemos concluir que o álcool butílico terciário produz uma longa estabilização do ácido β -silicomolibdico.

Nas experiências do grupo *i*), decorridos 20 minutos após o início da reacção, a absorvância (curva 1) diminuiu de 15 unidades em relação ao valor indicado na curva B e ao fim de seis horas a diferença é de 225 unidades de absorvância. A comparação das curvas A e B do gráfico 1 mostra que há uma diferença bem marcada quanto à velocidade da reacção; na presença do álcool butílico terciário ela é mais lenta, mas a espécie β apresenta-se estabilizada quando decorridos apenas 15 minutos após o início da reacção. Por motivo de segurança podemos considerar que o equilíbrio do sistema se atinge em 25 minutos.

Quadro I

Álcool butílico terciário (% em v/v)	$A \times 10_3$ a 430 nm	pH
0	630	1,42
20	660	1,43
25	680	1,43
30	698	1,44
35	725	1,45
40	740	1,46
45	755	1,46

É justificável pensar que surgirão objecções quanto à determinação do momento de início da reacção (tempo zero). Porém, se atendermos a que o intervalo de tempo necessário para fazer a mistura e a homogeneização da fase líquida é muito pequeno quando comparado com o período de semitransformação, podemos desprezar o erro cometido, que de resto se encontrará por extrapolação das curvas.

Os resultados obtidos pelas experiências *iii*) estão reunidos no Quadro I e fig. 2.

Quadro II

Silica no ensaio ($\mu\text{g/ml}$)	Silica encontrada ($\mu\text{g/ml}$)
10,5	11,0
20,1	20,7
30,2	30,1
40,2	40,9
50,0	49,0
55,6	55,6
61,1	60,5
61,7	61,4
81,4	81,3

Quando o álcool foi adicionado em diferentes proporções ao ácido silicomolíbico, 3 min após a sua preparação em solução aquosa, observou-se uma constância no valor da absorvância, confirmando-se assim por outra via as propriedades estabilizadoras do álcool butílico terciário (fig. 2, recta A). No entanto se o ácido silicomolíbico for obtido pela adição do silicato alcalino a um meio já alcoólico contendo o molibdato e o ácido clorídrico, essa constância no valor da absorvância é um facto, para cada concentração em álcool, mas os valores variam linearmente com esta concentração. A absorvância aumenta de 40 unidades por cada 7/1000 de mole de álcool adicionado ao sistema (Quadro I). Portanto o fenómeno revela-se, nestas condições, diferente do que foi atrás referido: parece que uma solvatação inicial do molibdato, ou outro fenómeno a investigar [8], interfere na cor do complexo, alterando o valor da absorvância (fig. 2, recta B).

Os resultados que obtivemos durante as experiências do grupo iv) estão reunidos no Quadro II e na fig. 3 onde os valores das absorvâncias estão relacionados com as quantidades de sílica. A função é linear, o que também exprime que a lei de Lambert-Beer é rigorosamente observada dentro dos limites das concentrações dos ensaios que realizámos.

O desvio padrão é $\pm 0,56 \mu\text{g}$ de sílica.

A fig. 3 e o Quadro II mostram ainda a reprodutibilidade dos resultados e a possível aplicação do método ao doseamento de microgramas de sílica, com elevado grau de precisão.

Estão a efectuar-se estudos cinéticos e termodinâmicos dos sistemas aqui apresentados, bem como um processo de separação do ácido β -silicomolíbico, cujos resultados serão oportunamente divulgados.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi executado no Centro de Estudos de Radioquímica, anexo à Faculdade de Ciências de Lisboa, e no âmbito do «Projecto LQ/2».

Os autores beneficiaram de subsídios concedidos pelo Instituto de Alta Cultura e por isso aqui deixam registada a expressão dos seus agradecimentos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 862 (1952).
- [2] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 868 (1952).
- [3] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 872 (1952).
- [4] RINGBOM, A., AHLERS, P. E. e SIITONEN, S., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 78 (1959).
- [5] SHERLAK, T., *Bull. Soc. Chimistes Rep. Populaire Bosnie Herzegovine*, **5**, 27 (1956).
- [6] CHALMERS, R. A. e SINCLAIR, A. G., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 384 (1965).
- [7] FLASCHKA, H. e TICE, J. J., *Talanta*, **20**, 423 (1973).
- [8] SOUCHAY, P., «Ions Mineraux Condensés», Masson, Paris 1969 p. 102.

ABSTRACT

The stabilization of the β -silicomolibdic acid is obtained by a polar organic reagent, the ter-butyl alcohol and tested by spectrophotometry. This property is applied to the determination of μg amounts of silica with good results.