

O USO DOS REDUTORES DE PRATA E DE CHUMBO EM PRESENÇA DE ÁCIDO FLUORÍDRICO E ÁCIDO FOSFÓRICO

Aurisia Cerqueira Santos e Antonio Celso Spínola Costa

Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - Campus Federação s/n - 40210 - Salvador - BA

Recebido em 16/3/92; cópia revisada em 11/8/92

The presence of either HF or H_3PO_4 in the reduction of Fe(III) with silver or lead reduction columns does not interfere in the iron determination, but increases the interferences of Ti(IV), Mo(VI), W(VI) and V(V). With the lead reductor V(V) and Mo(VI) can be determined simultaneously with the iron.

Keywords: Silver, lead, reductors.

INTRODUÇÃO

O uso dos ácidos fluorídrico ou fosfórico na dissolução de amostras de minérios e ligas metálicas vem se ampliando, em consequência da eficiência deste tratamento, resultante da grande capacidade complexante dos ânions correspondentes^{1,2}.

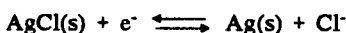
Entretanto esta mesma capacidade complexante pode vir a gerar problemas, mascarando reações de precipitação ou complexação ou alterando potenciais de oxidação-redução.

Na presente comunicação estudamos as interferências que ocorrem na determinação do ferro por titrimetria, com redução em redutor metálico de prata ou chumbo, em presença destes ácidos, em mistura com titânio, tungstênio, molibdênio ou vanádio.

Todos estes elementos são encontrados junto com o ferro em ligas metálicas e minérios, formando complexos estáveis com fluoretos e fosfatos em um ou mais dos seus estados de oxidação³, podendo se prever mudanças de comportamento durante a etapa de redução e posteriormente de titulação com o $K_2Cr_2O_7$.

PARTE EXPERIMENTAL

Redutor de Prata - Foi proposto por Walden^{4,5} e é usado em presença de HCl. Sua meia-reação é:

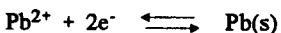


Os nossos redutores de prata foram preparados com prata metálica em pó, obtida por redução de solução de $AgNO_3$ com cobre metálico e regenerados por passagem de uma solução de Cr(II), quando necessário.

Em meio HCl 1M o potencial deste redutor é de + 0,224V, que é mantido constante devido à presença simultânea dos sólidos AgCl e Ag.

Como este potencial é relativamente alto o seu poder redutor é baixo e suas reduções são bastante seletivas.

Redutor de Chumbo - Foi proposto por Treadwell⁶ e é mais enérgico do que o redutor de prata. A sua meia reação é:



O seu potencial é de - 0,126 V para uma solução 1,0M de Pb^{2+} e varia conforme a remoção dos íons Pb^{2+} por lavagem ou complexação.

Em presença de H_2SO_4 há precipitação de $PbSO_4$ que pode vir a obstruir a coluna. Entretanto em presença de concentrações de HCl superiores a 1,0M, este precipitado se dissolve.

Os nossos redutores de chumbo foram preparados a partir de chumbo metálico granulado, previamente tratado com HCl

1:1 quente para remover a película de óxido, antes da sua colocação na coluna.

Reagentes:

Solução padrão de ferro(III) - preparada a partir de sulfato férrico amoniacal $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, preparada com concentração aproximadamente 0,1M e padronizada gravimetricamente por precipitação com amônia⁷.

Solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ - 0,1000N. Preparada a partir de dicromato de potássio padrão primário, previamente seco.

Solução padrão de Ti(IV) - preparada a partir de TiO_2 p.a., por fusão com $K_2S_2O_7$ e dissolução com HCl. A concentração final de HCl foi de 1,0M.

Soluções de tungstato, molibdato e vanadato - preparadas a partir de produtos de pureza analítica e padronizadas por métodos bem estabelecidos na literatura⁷.

Procedimento:

As misturas contendo Fe(III) e demais metais e mais HF ou H_3PO_4 foram preparadas em recipientes plásticos.

O redutor foi sempre preparado em tubo de vidro (HCl + H_3PO_4) ou tubo plástico (HCl + HF) com 2,0 e 1,0 cm de diâmetro, respectivamente. As colunas mediam cerca de 8-12 cm de altura.

Cada amostra foi passada na coluna, numa velocidade de 2-5 mL/min. Em seguida o recipiente e a coluna foram lavados com 70mL da mesma mistura ácida.

A solução reduzida foi titulada imediatamente com o $K_2Cr_2O_7$, potenciometricamente, ou usando difenilaminossulfonato de bário como indicador.

Cada experiência foi repetida 5 vezes.

Não foi observada nenhuma diferença no rendimento da redução para quantidades de Fe(III) e 1,23 a 2,46 mmol ou para enchimento da coluna entre 8 e 18 cm de altura.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

a. Efeito da presença de HF ou H_3PO_4 na redução do Fe(III).

Como fluoreto ou fosfato formam complexos estáveis com Fe(III) o potencial do sistema Fe(III)/Fe(II) diminui e a oxidação do Fe(II), efluente da coluna, por contacto com o oxigênio do ar pode aumentar.

Observamos que, mantendo a quantidade total de Fe em 1,5 mmol, para as dimensões de coluna usadas e procedendo a titulação num período que não ultrapasse 5 minutos os resultados são sempre satisfatórios.

Alguns resultados típicos, obtidos com o redutor de prata podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1. Determinação do ferro após redução com o redutor de prata por titulação potenciométrica.

Fe (presente) = 1,230 meq.; n = 5

	HCl 1M	HCl 1M +	HCl 1M +	HCl 1M +	HCl 1M +	HCl 1M +
		HF 0,5M	HF 1M	HF 2M	H ₃ PO ₄ 1M	H ₃ PO ₄ 2M
Fe encontrado (média, meq.)	1,231	1,231	1,231	1,219	1,231	1,232
Coefficiente de Variação	0,14%	0,20%	0,14%	0,09%	0,25%	0,31%
Erro relativo da média	+0,24%	+0,08%	+0,08%	+0,89%	+0,08%	+0,19%

b. Efeito do Ti(IV)

Para redutor de prata e em presença de HF, os nossos resultados mostram que não há interferência do titânio na determinação do ferro (tabela 2). Entretanto em presença do H₃PO₄ o Ti(IV) interfere, principalmente pela tendência a precipitar. No redutor de chumbo há sempre uma redução parcial a Ti(III).

Tabela 2. Determinação do ferro em presença do titânio com o redutor de prata

Fe(presente) = 1,230 meq.; Meio HCl 1M + HF 1M

Ti presente (mmoles)	Fe encontrado (meq.)	erro relativo (%)
0,863	1,229	-0,08
0,871	1,222	-0,65
0,878	1,226	-0,32
1,764	1,224	-0,49
1,780	1,222	-0,65

c. Efeito do W(VI)

O W(VI) precipita facilmente em meio ácido forte, na ausência de complexantes auxiliares.

Em presença de HF ou H₃PO₄, as soluções são estáveis e estes ácidos são indispensáveis na dissolução de ferro-ligas ou ligas-ferramenta, com teor elevado de W.

Com o redutor de prata, o HF e o H₃PO₄ não causam interferência do W(VI) na redução e titulação do Fe.

Tabela 3. Determinação do ferro em presença do tungstênio com o redutor de prata

Fe(presente) = 1,230 meq.; W(VI)(presente) = 0,500 mmol

Sistema Ácido	Fe encontrado (meq.)	erro relativo (%)
HCl 1M + HF 1M	1,223	-0,57
HCl 1M + HF 2M	1,221	-0,73
HCl 1M + H ₃ PO ₄ 1M	1,222	-0,65
HCl 1M + H ₃ PO ₄ 2M	1,223	-0,57
HCl 1M + H ₃ PO ₄ 3M	1,222	-0,65

Com o redutor de chumbo, entretanto, há uma redução parcial e o W interfere.

Operando-se a uma temperatura de 60-80°C e em presença de H₃PO₄ há uma redução de W(VI) a W(III) de cerca de 80%.

d. Efeito do Mo(VI)

Headridge⁸ usou um redutor de prata, aquecido a 60°C e uma mistura de HCl 1,5-2 OM e HF 0,2M para reduzir quantitativamente o Mo(VI) a Mo(V), observando que o aumento da concentração de HF diminui a eficiência da redução.

Na ausência de HF e H₃PO₄ a redução a Mo(III) é quantitativa, para concentrações de HCl de 4M, usando-se o redutor de prata⁹.

Nossos experimentos demonstraram que o Mo(VI) é parcialmente reduzido e interfere quando em presença de HF, em qualquer dos redutores.

Em meio HCl 1-2M com ou sem H₃PO₄, no redutor de chumbo, usando-se soluções aquecidas a 60-80°C, é possível a titulação da soma Fe(II)+Mo(III) (Tabela 4). No redutor de prata a redução é pouco satisfatória.

Recomenda-se que o efluente da coluna seja recolhido num volume conhecido de K₂Cr₂O₇ e que este seja titulado em retorno potenciometricamente com Fe(II), ou tratado com excesso conhecido de Fe(II) e finalmente titulado com K₂Cr₂O₇ usando-se difenilaminosulfonato como indicador.

Tabela 4. Determinação do ferro em presença de Mo (VI) com o redutor de chumbo

Fe(presente) = 1,275 meq.; Mo (VI)(presente) = 0,5005 mmol
Soma de meq. Fe(II) + meq. Mo(III) = 2,776 meq.

	HCl 1M	HCl 2M	HCl 2M + H ₃ PO ₄ 2M
Total encontrado (meq.)	2,769	2,777	2,762

e. Efeito do V(V)

Em presença de HCl 1M o vanádio é reduzido a V(IV) no redutor de prata e o efluente da coluna apresenta a cor azul correspondente; entretanto como o V(IV) não reage com o K₂Cr₂O₇ nas condições da titulação do Fe(II) não há interferência.

Com o redutor de chumbo o V(V) é reduzido quantitativamente a V(III) em meio HCl 2M a quente.

Em meio HCl+HF nenhum dos redutores forneceu resultados satisfatórios.

Com o redutor de prata em presença de HCl+H₃PO₄, desde que se recolha o efluente em K₂Cr₂O₇ e titule-se em retorno obtém-se a soma Fe(II)+V(IV) (Tabela 5).

Tabela 5. Determinação do ferro em presença de vanádio (V) com o redutor de prata e titulação em retorno

Fe(presente) = 1,230 meq.; redução V(V) a V(IV)

V presente (meq.)	Soma (meq.)	Ácido presente	meq. redutor
0,494	1,726	HCl 1M	1,234*
2,468	3,710	HCl 1M	1,230*
0,494	1,726	HCl 1M + HF 1M	1,404**
2,468	3,710	HCl 1M + HF 1M	1,941**
0,494	1,726	HCl 1M + HF 2M	1,604**
2,468	3,710	HCl 1M + HF 2M	1,665**
0,494	1,726	HCl 1M + H ₃ PO ₄ 1M	1,665**
2,468	3,710	HCl 1M + H ₃ PO ₄ 1M	3,610**
0,494	1,726	HCl 1M + H ₃ PO ₄ 2M	1,722
2,468	3,710	HCl 1M + H ₃ PO ₄ 2M	3,677

* somente o Fe é titulado

** o vanádio é titulado apenas parcialmente

Tabela 6. Comparação entre redutor de prata e redutor de chumbo

Redução do Fe(III) e titulação com K₂Cr₂O₇

Metal	Redutor de prata			Redutor de chumbo		
	HCl	HCl + HF	HCl + H ₃ PO ₄	HCl	HCl + HF	HCl + H ₃ PO ₄
Ti (IV)	o	o	int	int	int	int
W (VI)	o	o	o	int	int	int
Mo (VI)	int	int	int	soma*	int	soma*
V (V)	o	int	int	soma*	int	int

o - não interfere

int - interfere, obtendo-se um valor menor que a soma dos dois elementos

soma - obtém-se a soma dos dois elementos

* - 60-80°C

Operando-se com soluções quentes (60-80°C) parte do V(V) é reduzido até V(III) e os resultados não são satisfatórios.

Com o redutor de chumbo, em presença de H₃PO₄ a redução a V(III) é incompleta.

CONCLUSÕES

O ferro(III) é reduzido quantitativamente a ferro(II) em meio HCl 1M, em presença de HF ou H₃PO₄, em redutor de prata ou de chumbo.

Em presença destes ácidos podem ocorrer sérias interferências por parte de titânio, tungstênio, molibdênio ou vanádio, conforme está resumido na tabela 6.

O redutor de chumbo, por ser mais energético do que o redutor de prata, permite a redução quantitativa de Mo(VI) a Mo(III) e de V(V) a V(III), quando se opera a 60-80°C, permitindo a determinação simultânea destes elementos com o Fe.

REFERÊNCIAS

1. Bock, R., A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry N.York, Wiley (1979).
2. Sulcek, Z.; Povondra, P.; Dolezal, J.; Decomposition Procedures in Inorganic Analysis, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, CRC Publishers, June (1977).
3. Sillen, L.G.; Martell, A.E.; Stability Constants of Metal-ion Complexes, Special Publications n° 17 e n° 25, Chemical Society, Londres (1964-1971).
4. Walden, G.H.; Hammett, L.P.; Edmonds, S.M.; J. Am. Chem. Soc. (1934) 56, 57.
5. Walden, G.H.; Hammett, L.P.; Edmonds, S.M.; J. Am. Chem. Soc. (1934) 56, 350.
6. Treadwell, W.D.; Helv. Chim. Acta (1922) 5, 732.
7. Wilson, L.C.; Wilson, D.W.; Comprehensive Analytical Chemistry, volume 1C, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1962).
8. Headridge, J.B.; Taylor, M.S.; Analyst (1963) 88, 590.
9. Hiskey, C.F.; Springer, V.F.; Meloche, V.W.; J. Am. Chem. Soc. (1939) 61, 3125.