

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE MICROQUANTIDADES DE FÓSFORO COM O REAGENTE MOLIBDATO DE O-DIANISIDINA*

Nelson de ARAUJO**

RESUMO: Foi proposto um novo método espectrofotométrico para determinação de microquantidades de fósforo utilizando-se o molibdato de o-dianisidina. Inicialmente, sintetizou-se o reagente e investigou-se as principais variáveis sobre o comportamento da reação que se estabelece. Observou-se que a lei de Lambert-Beer foi obedecida nas concentrações de fósforo compreendidas entre 0,09 e 1,14 ppm, sendo a absorvidade molar calculada de $1,659 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$, sendo que os resultados experimentais apresentaram um pequeno erro relativo. Posteriormente, pesquisou-se a influência de vários íons sobre a reação, verificando-se a grande seletividade do método.

UNITERMOS: Fósforo; molibdato de o-dianisidina; método espectrofotométrico.

INTRODUÇÃO

Existem métodos espectrofotométricos para determinação do fósforo utilizando o ácido fosfavanadomolibdico, citado por PELLEGRINO¹ e o ácido fosfomolibdico, descrito por JACKSON². Enquanto o primeiro é usado para grandes concentrações de fósforo, o segundo é para pequenas concentrações.

Como um dos objetivos é a obtenção de um método mais sensível, os comentários abordados a seguir serão a respeito do processo do ácido fosfomolibdico.

* Parte da Tese de Doutorado apresentada pelo autor à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC/RJ.

** Departamento de Ciências - Faculdade de Engenharia - UNESP - 15378 - Ilha Solteira - SP.

A dosagem colorimétrica do fósforo baseia-se na formação do ácido fosfomolibdico, que é um heteropolicomplexo. Tal complexo é formado quando o elemento, na forma de fosfato, é colocado em contato com o molibdato de amônio em meio sulfúrico.

De acordo com JACKSON², o ácido fosfomolibdico é formado mediante a coordenação de grupos molibdato, onde o fósforo atua como átomo central do complexo, substituindo os grupos molibdato aos átomos de oxigênio do grupo PO₄. Esta afirmação foi corroborada por outros autores como BOLTZ *et alii*³, HASTING & FREDIANI⁴, e BABKO & PILIPENKO⁵. Porém, a estrutura deste complexo ainda não foi devidamente estabelecida⁵ porque o número total de átomos na esfera de coordenação é muito grande e sempre excede o número usual de 4 ou 6, sendo que 12 (às vezes 24) átomos de molibdênio estão geralmente agrupados em torno de um átomo de fósforo. Esses autores informam que a fórmula do ácido fosfomolibdico seria H₇[P(Mo₂O₇)₆]. Por outro lado, pesquisas efetuadas através de raios-X, conforme citado em JACKSON², sugerem a fórmula [H₃P(Mo₃O₁₀)₄], enfatizando ser esta a mais correta, sendo que a reação global para sua formação seria:



O passo seguinte, que na realidade viabiliza a dosagem espectrofotométrica do fósforo, é determinado pela ação de redutores sobre o heteropoliácido (ácido fosfomolibdico) que é incolor, transformando-o em composto de cor azul (reação do azul de molibdênio). Conforme citado em WOODS & MELLON⁶ e BASSET *et alii*⁷, este composto é relativamente estável sendo que também sua composição é discutida.

Entretanto, quando se trata de uma determinação espectrofotométrica, a composição exata, tanto do ácido fosfomolibdico, como de seu produto de redução, não apresentam grande importância, visto que o interesse principal encontra-se voltado para a dosagem em si.

Ainda, conforme descrito em BABKO & PILIPENKO⁵ o ácido fosfomolibdico, antes de sua redução, origina um precipitado amarelo quando as concentrações de P são elevadas e, em concentrações suficientemente baixas ocorre o processo de redução, com conseqüente desenvolvimento da cor azul e a possível coloração amarela torna-se imperceptível. Segundo estes mesmos autores, a coloração azul é provavelmente decorrente da redução de alguns átomos de molibdênio do ácido fosfomolibdico, do estado hexavalente (6+) ao estado pentavalente (5+). Este mesmo mecanismo de redução também é citado por JACKSON².

Vários redutores foram propostos para determinação colorimétrica de fosfatos como, por exemplo, cloreto estano, hidroquinona em meio alcalino, hidroquinona em meio ácido, ácido 1, 2, 4-aminonafolisulfônico, benzidina em solução amoniacal citados em CATANI⁸ e hidrato de hidrazina (FEIGL & ANGER⁹). Mas, de acordo com BABKO & PILIPENKO⁵, o ácido ascórbico parece ser o mais adequado, proporcionando confiabilidade e sensibilidade. Por outro lado, o heteropolicomplexo de fósforo, de

coloração azul, apresenta-se otimizado num pH em torno de 1,0 a 1,5, podendo, fora deste intervalo, ocorrer decomposição do complexo, devido à formação de compostos intermediários, conforme descrito em BABKO & PILIPENKO⁵.

FEIGL & ANGER⁹ desenvolveram ensaios de toque para detecção de fosfatos, utilizando os reagentes o-dianisidina e hidrato de hidrazina. Sintetizaram o molibdato de o-dianisidina, por meio da reação da o-dianisidina e molibdato de sódio em meio sulfúrico. Este produto, obtido na presença de fosfatos, origina também, como já descrito anteriormente, o chamado heteropolicomplexo (ácido fosfomolibdico), o qual, quando submetido à ação do redutor hidrato de hidrazina, forma um composto azul (reação do azul de molibdênio), sendo que intermediariamente forma-se, antes da redução, um precipitado marron, não perceptível em baixas concentrações de fósforo.

Segundo estes autores, e também outros como ROBINSON & WEST¹⁰ e WELCH & WEST¹¹, este teste para fosfatos é muito sensível e seletivo, acreditando-se que poderia proporcionar um bom método espectrofotométrico para a dosagem de fósforo.

MATERIAL E MÉTODOS

Procurou-se introduzir o uso do molibdato de o-dianisidina na quantificação do fósforo. Para tal utilização, foi necessário otimizar as condições de trabalho.

Inicialmente foram preparadas as principais soluções, sendo que todos os reagentes utilizados eram pró-análise.

Solução padrão do reagente

Pesou-se a quantidade de 0,25 g de o-dianisidina (C₁₄H₁₆N₂O₂, peso molecular 244,30) e dissolveu-se em 1 ml de ácido sulfúrico concentrado. Gotejou-se essa solução lentamente, e com agitação constante, a uma outra composta de 2,50 g de molibdato de sódio (Na₂MoO₄ · 2H₂O, peso molecular 241,95) em 20 ml de ácido sulfúrico a 7,5% v/v. Deixou-se em repouso cerca de 12 horas e filtrou-se (1ª fase)⁹. Desta solução tomaram-se 16 ml, juntaram-se 24 ml de ácido sulfúrico concentrado, 0,4 g de carbonato básico de bismuto ((BiO)₂CO₃, peso molecular 509,67) completando-se o volume a 200 ml com água desionizada (2ª fase)¹². A solução resultante foi mantida em frasco escuro.

Solução padrão de fósforo

Foi pesado 0,2195 g de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄, peso molecular 136,09) e, após dissolução em água desionizada, o volume foi completado a 1000 ml com o mesmo solvente, obtendo-se uma solução a 50 ppm de P. A solução assim preparada se comporta como um padrão primário. Por diluição obteve-se a solução de 3 ppm de P.

Solução de ácido ascórbico

Pesou-se uma quantidade de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, peso molecular 176,13) dissolvendo-se em seguida em água desionizada, de tal maneira que se obtenha uma solução de 0,5%. Devido à baixa estabilidade desse reagente, eram sempre preparados volumes suficientes para o uso diário.

Otimização das condições de trabalho

No intuito de se elaborar a curva de calibração que seguisse a lei de LAMBERT-BEER⁵ e, para assegurar uma boa sensibilidade para a reação, foram investigadas as principais variáveis do processo, ou seja, volume adequado do reagente e interação com o pH do meio, influência do redutor, e tempo de formação e estabilidade do complexo.

Para o estudo de cada um destes parâmetros fixaram-se a concentração do fósforo e as demais variáveis, exceto aquela em estudo, conforme descrito por ARAUJO².

Além disso, para se verificar a especificidade do reagente molibdato de o-dianisidina na determinação do fósforo, tornou-se necessário estudar a influência de vários íons sobre o espectro de absorção de seu complexo com o fósforo. Foram testados 56 íons, sendo 33 cátions e 23 ânions, analisando-se soluções com concentrações diversas dos mesmos, presentes juntamente com o elemento em estudo.

Para o desenvolvimento de todos os experimentos, foram sempre utilizados balões volumétricos calibrados de 10 ml e todas as leituras das absorbâncias efetuadas contra o "branco" (Espectrofotômetro UV-200 Shimadzu), no comprimento de onda de extinção máxima (720 nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização das condições de trabalho

Volume adequado do reagente e interação com o pH do meio

Verificou-se que para um volume total de 10 ml, a maior sensibilidade foi encontrada quando se utilizou volumes de reagente compreendidos entre 0,4 a 0,6 ml, correspondentes a valores de pH de 1,20 a 1,50. Estes resultados demonstraram a grande dependência entre o volume empregado e o pH, pois foi observada uma queda na sensibilidade da reação, devido à destruição parcial do complexo azul¹, fora dos intervalos de volumes e valores de pH considerados. Autores, como BABKO & PILIPENKO⁵, citam que o azul de molibdênio apresenta maior estabilidade dentro da faixa de pH que foi estabelecida.

Influência do redutor

Observou-se que o máximo de absorbância foi obtido quando se utilizou 1,0 ml de ácido ascórbico/10 ml, no intervalo de concentração situado entre 0,3 e 3%, sendo este um fator positivo pois evita o aparecimento de erros devidos a este parâmetro.

O ácido ascórbico, segundo BABKO & PILIPENKO⁵ e JACKSON², tem uma ação baseada na redução de alguns átomos de molibdênio do ácido fosfomolibdico, formado antes de se adicionar o redutor, do estado hexavalente ao pentavalente, proporcionando a transformação de um composto originariamente incolor para outro de coloração azul (reação do azul de molibdênio). Esta é a fase que, na realidade, viabiliza o método espectrofotométrico para determinação do fósforo.

Tempo de formação e estabilidade do complexo

Neste estudo verificou-se que o composto de coloração azul atinge o equilíbrio 10 minutos após a reunião dos reagentes, mantendo-se estável por um período superior a 4 dias. O resultado encontrado foi considerado muito bom pois, devido à grande estabilidade do produto de reação, não há necessidade de se estipular um período de tempo para se proceder às leituras das absorbâncias.

Curva de calibração e respectivo tratamento estatístico

Na Tabela 1 estão apresentados os pontos experimentais da curva de calibração do referido método, demonstrando uma grande reprodutibilidade, quando foram efetuadas 10 determinações para cada padrão de fósforo. Para traçar a melhor reta que passa através desses pontos, aplicou-se o método da regressão linear¹³, evitando-se, então, a interpolação gráfica, muitas vezes não representativa. Dessa maneira, a curva de calibração na Fig. 1 evidencia que a lei de Lambert-Beer é aproximadamente obedecida no intervalo de 0,09 e 1,14 $\mu\text{gP/ml}$.

\bar{x}	n	$\mu\text{g P/ml}$
0,051	1	0,055
0,113	2	0,105
0,167	3	0,165
0,220	4	0,215
0,275	5	0,275
0,333	6	0,330
0,387	7	0,385
0,437	8	0,440
0,492	9	0,495
0,539	10	0,542
0,602		0,595
		0,605
		0,602
		0,595
		0,600
		0,610
		0,605
		0,600
		0,540
		0,532
		0,605
		0,610
		0,545
		0,600
		0,530
		0,545
		0,615
		0,595

TABELA I - Absorbâncias obtidas para cada ponto da curva de calibração

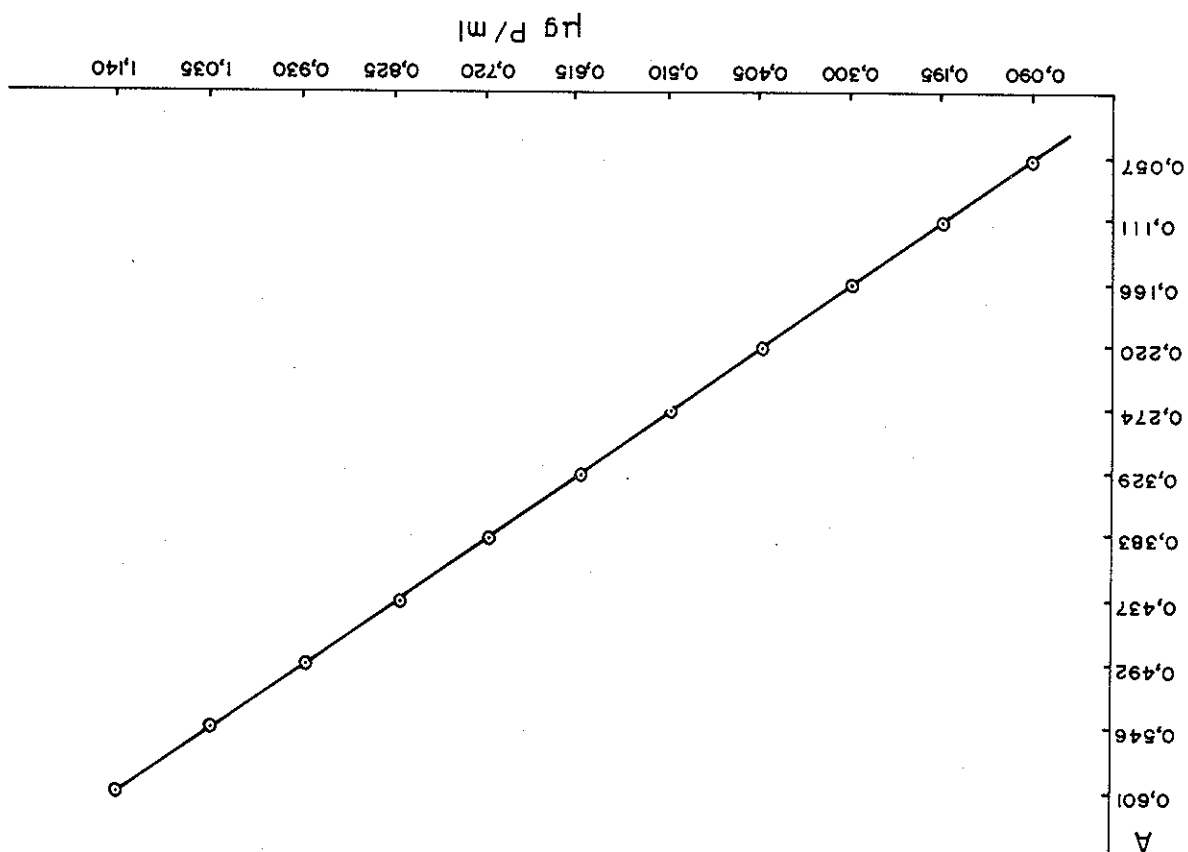


FIG. 1 - Curva de calibração

Calculou-se, ainda, o desvio padrão (S), o intervalo de confiança ($L_{1,2}$) e o erro relativo (Er) para cada ponto experimental da curva de calibração (Tabela 2). Os resultados mostram a grande confiabilidade do método, pois o erro relativo é pequeno, não ultrapassando a 2,66%. A Fig. 2 dá uma visão global dessa variação.

TABELA 2 - Desvio padrão, intervalo de confiança e confiança e erro relativo dos pontos experimentais da curva de calibração

$\mu\text{g P/ml}$	\bar{x}	S	Δ	$L_{1,2}$	Er (%)
0,090	0,051	0,00205	0,001	0,050-0,052	1,96
0,195	0,113	0,00444	0,003	0,110-0,116	2,66
0,300	0,167	0,00422	0,003	0,164-0,170	1,80
0,405	0,220	0,00532	0,004	0,216-0,224	1,82
0,510	0,275	0,00305	0,002	0,273-0,277	0,73
0,615	0,333	0,00518	0,004	0,329-0,337	1,20
0,720	0,387	0,00245	0,002	0,385-0,389	0,52
0,825	0,437	0,00221	0,002	0,435-0,439	0,46
0,930	0,492	0,00332	0,002	0,490-0,494	0,41
1,035	0,539	0,00481	0,003	0,536-0,542	0,56
1,140	0,602	0,00637	0,004	0,558-0,606	0,67

Foi também calculado o valor aproximado da absorvidade molar (ϵ) para os pontos da curva de calibração utilizando-se a equação: $\epsilon = A/bc$, onde A é a absorbância média, b a espessura da cubeta (1 cm) e c a concentração do fósforo em moles/l. O resultado encontrado foi $1,659 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, colocando o método espectrofotométrico para determinação do fósforo com o reagente molibdato de o-dianisidina entre os mais sensíveis, podendo ser utilizado para microdeterminações.

Estudo dos interferentes

No estudo dos interferentes, quando foram investigados 56 íons (33 cátions e 23 ânions), ficou comprovada a grande seletividade do método, pois apenas Ag^+ , Pd^{2+} , Sn^{4+} , Se^{4+} , Nb^{5+} , AuCl_4^- e S^{2-} interferiram de maneira mais acentuada. Um resumo de todos os cátions e ânions estudados, indicando o limite de interferência, encontra-se nas Tabelas 3 e 4.

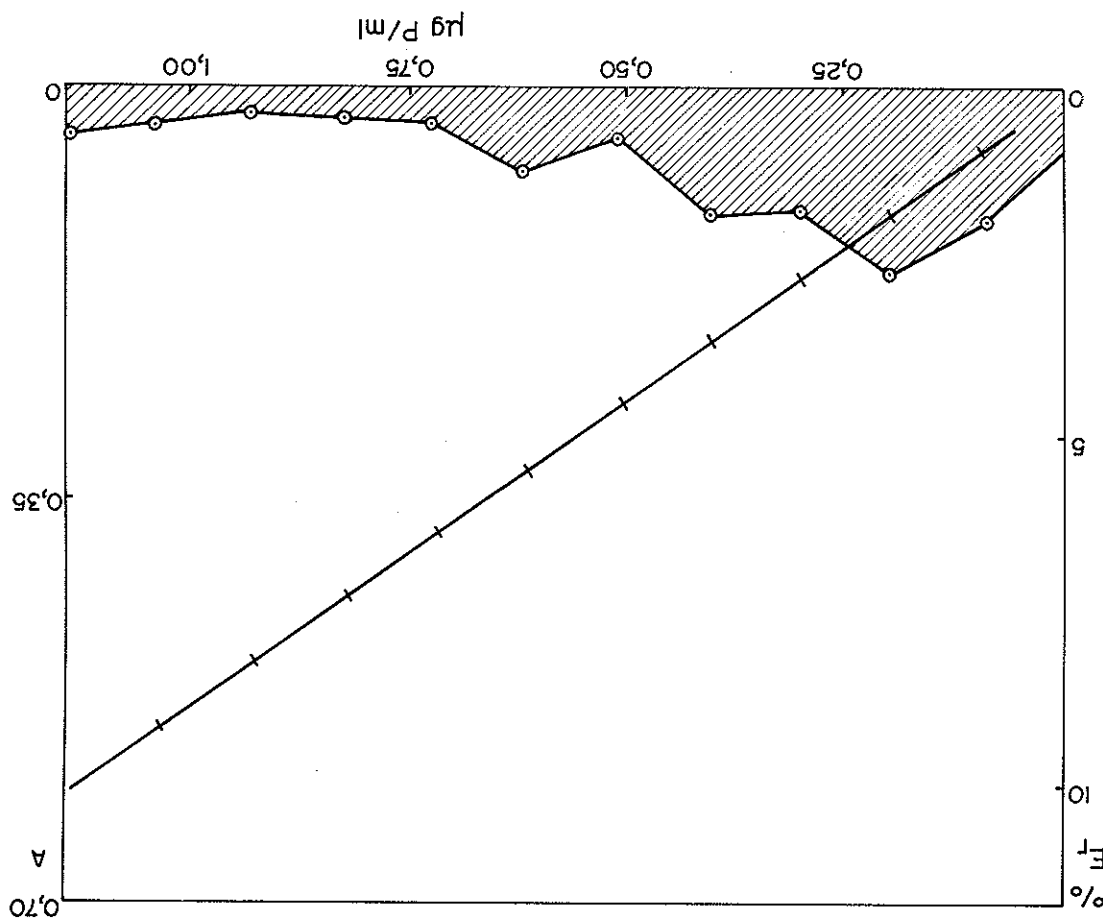


FIG. 2 - Variação do erro relativo com a concentração de P. Mesmas condições da curva de calibração.

TABELA 3 - Estudo dos cátions interferentes

Cátion	Concentração Permissível (ppm)	Cátion	Concentração Permissível (ppm)
Li ⁺	1000	Pd ²⁺	< 1
Na ⁺	1000	Hg ²⁺	600
K ⁺	1000	UO ₂ ²⁺	450
NH ₄ ⁺	1000	Fe ³⁺	300
Ag ⁺	1	Al ³⁺	1000
Be ²⁺	650	Bi ³⁺	40
Mg ²⁺	650	As ³⁺	75
Ca ²⁺	650	Cr ³⁺	40
Sr ²⁺	650	Ce ⁴⁺	160
Ba ²⁺	6	Sn ⁴⁺	< 1
Zn ²⁺	1000	Zr ⁴⁺	230
Cu ²⁺	60	Ti ⁴⁺	150
Co ²⁺	650	Th ⁴⁺	500
Ni ²⁺	650	Se ⁴⁺	1
Mn ²⁺	650	Nb ⁵⁺	0
Cd ²⁺	650	As ⁵⁺	25
Pb ²⁺	60		

TABELA 4 - Estudo dos ânions interferentes

Ânion	Concentração Permissível (ppm)	Ânion	Concentração Permissível (ppm)
F ⁻	2000	SO ₄ ²⁻	1000
Cl ⁻	1000	CO ₃ ²⁻	650
Br ⁻	650	SO ₃ ²⁻	2000
I ⁻	100	S ₂ O ₃ ²⁻	60
NO ₃ ⁻	700	S ₂ O ₈ ²⁻	650
IO ₃ ⁻	310	SiO ₃ ²⁻	1200
BrO ₃ ⁻	310	S ²⁻	< 1
ClO ₃ ⁻	650	PtCl ₆ ²⁻	20
NO ₂ ⁻	60	MoO ₄ ²⁻	40
SCN ⁻	650	WO ₄ ²⁻	6
VO ₃ ⁻	125	BO ₃ ³⁻	10000
AuCl ₄ ⁻	1		

CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido permite concluir que o método espectrofotométrico para determinação do fósforo com o reagente molibdato de o-dianisidina é muito sensível, seletivo e reproduzível cujos fatores são essenciais em qualquer análise.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Mestre, meu maior incentivador, meu orientador, Padre Dr. LEOPOLDO HAINBERGER, S. J. (in memoriam).

Que DEUS o abençoe.

ARAUJO, N. de - A spectrophotometric method for the determination of microquantities of phosphorus using o-dianisidine molybdate as reagent. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13: 91-100, 1988.

ABSTRACT: A new spectrophotometric method has been proposed for determination of microquantities of phosphorus using the o-dianisidine molybdate reagent. Initially the reagent was synthesized and the main variables of the reaction were studied. It has been noticed that the Lambert-Beer Law was roughly obeyed in the phosphorus concentration range of 0,09 and 1,14 ppm, the approximate molar absorptivity determined as being $1,659 \cdot 10^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, the experiment showing a small relative error. Afterwards the influence of several ions was sought; the results there revealed that a good selectivity was achieved.

KEY-WORDS: Phosphorus; o-dianisidine molybdate; spectrophotometric method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PELLEGRINO, D. - *Tese de Doutorado ESALQ/USP*, Piracicaba, 1960.
2. JACKSON, M. L. - *Análise Química de Sotos*, 3ª ed., Ed. Omega S/A., Barcelona, 1976, p. 190.
3. BOLTZ, D. F.; DE VRIES, T. & MELLON, M. G. - *Anal. Chem.*, 21, 563 (1949).
4. HASTING, T. J. & FREDIANI, H. A. - *Anal. Chem.*, 20, 382 (1948).
5. BABKO, A. K. & PILPENKO, A. T. - *Photometric Analysis*, Mir Publ., Moscou, 1971, p. 388.
6. WOODS, J. T. & MELLON, M. G. - *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13, 760 (1941).
7. BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H. & MENDHAM, J. - *Vogel, Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981, p. 561.
8. CATANI, R. A. - *Tese de Doutorado ESALQ/USP*, Piracicaba, 1947.
9. FEIGL, F. & ANGER, V. - *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1972, p. 390.

10. ROBINSON, J. W. & WEST, P. W. - *Microchem. J.*, **1**, 93 (1957).
11. WELCH, C. M. & WEST, P. W. - *Anal. Chem.*, **29**, 824 (1957).
12. ARAUJO, N. de - *Tese de Doutorado PUC/RJ*, Rio de Janeiro, 1984.
13. ECKSCHLAGER, K. - *Errors, Measurements and Results in Chemical Analysis*, Van Nostrand-Reinhold Company, London, 1972, p. 142.

Recebido em 13/06/88