

Determinación espectrofotométrica de molibdeno en molibdenitas

por

Balabanoff K., L.; Woerner V., R., Bernasconi G., F.
y Zurita C., J.

Del Instituto Central de Química y de la Facultad de Química
y Farmacia de la Universidad de Concepción (Chile)

PRESENTADO POR EL ACADÉMICO NUMERARIO D. OBDULIO FERNÁNDEZ

S U M M A R Y

A spectrophotometric method was studied for the analysis of molybdenum in molybdenite concentrates, using pyrocatechol as a reagent without previously separating the molybdenum.

The interferences were masked with EDTA and cyanide.

This technique is faster than either the gravimetric or the volumetric methods, while the precision is about the same for all three methods.

R E S U M E N

Se estudió un método espectrofotométrico para la determinación de molibdeno, en concentrados de molibdenita, usando pirocatequina como reactivo y sin previa separación del molibdeno.

Las interferencias se enmascararon con EDTA y cianuro.

La técnica desarrollada es más rápida y la precisión de los resultados similar a la de los métodos gravimétricos y volumétricos.

I N T R O D U C C I Ó N

La determinación de molibdeno en concentrados de alta ley, se efectúa en la actualidad por técnicas gravimétricas (1, 2, 3, 4, 5, 6), ^o volumétricas (7, 8, 9), que son lentas, pues presentan dificultades

en su aplicación, por la necesidad de controlar, en forma exacta, factores como temperatura, filtración y lavado de precipitados, flujo de soluciones a través de columnas reductoras, etc., para obtener resultados reproducibles y evitar pérdidas.

En los métodos citados y en las técnicas espectrofotométricas, conocidas (10, 11, 12), es imprescindible la separación completa del molibdeno de los otros componentes de la molibdenita para su determinación posterior, lo que obliga a operaciones largas y engorrosas. Por esto, ha parecido de interés, desarrollar un técnica espectrofotométrica, que permita la determinación de molibdeno, sin separarlo de los demás componentes de la muestra, enmascarando los interferentes mediante la formación de complejos.

El resultado del trabajo que se presenta a continuación, es un método rápido, de precisión similar a la de otras técnicas, sin los inconvenientes citados.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1. *Equipo:*

- 1) Espectrofómetro Beckman D. U., tipo 2.400, con fotomultiplicador y lámpara de tungsteno. Cubetas Pyrex de 1,00 cm.
- 2) Peachímetro Beckman H-2 mod. 8.509, con electrodos de vidrio y calomelano saturado.

II. *Reactivos especiales:*

- 1) Solución patrón de molibdeno: 1,500 g. de MoO_3 , pro-análisis (Merck, Darmstadt) se disuelven en 100 ml. de NaOH al 5 por 100, y se enrasa a un litro de agua. La solución así obtenida contiene 1,00 mg/ml. de molibdeno, lo que equivale a 1,667 mg/ml. de MoS_2 .
- 2) Solución de pirocatequina: 40 g. de ácido cítrico y 23 g. de NaOH se disuelven en 200 ml. de agua y se les agrega 8 g. de piro-sulfito de sodio. En seguida se añaden 10 g. de pirocatequina y se ajusta a pH 6,6-6,8 con ácido cítrico y NaOH.

TÉCNICA DESARROLLADA

I. Determinación del coeficiente de extinción

En el cálculo de las concentraciones, se utiliza un coeficiente de extinción, que se obtiene del promedio de una serie de determinaciones de la extinción de soluciones puras del complejo molibdeno —pirocatequina, de concentraciones diferentes, pH 8.5— 9 y a la longitud de onda de 400 milimicrones, a la cual este complejo presenta su máxima extinción.

El coeficiente determinado y que se usa en los cálculos es $0.04460 \text{ cm}^2 \text{ug}^{-1}$ expresado en MoS_2 .

II. Ataque de la muestra

0.1 g. de molibdenita se colocan en un vaso de precipitado de 250 ml. y se atacan con 10 ml. de ácido cítrico concentrado, a calor suave y tapado con vidrio de reloj. Se hiere tapado 10 minutos y luego se evapora, hasta pastosidad, evitando que se seque. Se agregan 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta humos blancos. Se deja enfriar ligeramente, se agregan 25 ml. de agua y 10 ml. de ácido sulfúrico 1:1 y se hiere tapado durante 5 minutos. A la solución obtenida se le agrega agua de bromo hasta coloración rosada, se hiere para eliminar el bromo, se enfria, se filtra si es necesario y se enrasa a 100 ml., obteniéndose así la solución de la muestra.

III. Enmascaramiento de los interferentes

Una alícuota de 5 ml. se lleva a un vaso de precipitado de 250 ml. de EDTA 0.1 M y se alcaliniza con amoniaco. Se le agrega una pequeña cantidad de sulfito de sodio a ebullición. A la solución hir-

viente se le agregan 30 ml. de la solución de cianuro de sodio al 20 por 100. Se deja enfriar y se lleva a pH 8,5-9 con ácido cítrico. La solución obtenida se enrasa a 100 ml. (solución A).

IV. Determinación espectrofotométrica

25 ml. de la solución A se llevan a un matraz aforado de 50 ml., se le agregan 10 ml. de la solución de pirocatequina y se enrasa.

La extinción de la solución anterior se lee al espectrofotómetro a 40 milimicrones, contra un blanco preparado tomando 25 ml. de la solución A y enrasando a 50 ml. con agua. Los resultados obtenidos por esta técnica se resumen en la Tabla I. Los cálculos fueron desarrollados de acuerdo a las normas estadísticas que se acostumbra aplicar a los datos obtenidos en una serie de análisis (13, 14).

T A B L A I
Determinación de molibdeno

Muestra núm.	Molibdeno (%)		Cantidad análisis	Desviación standard (%)	Grado confianza (nivel 95%)
	Dado	Encontrado			
1	95,1	95,11	13	0,5	94,70 — 95,44
2	93,40	93,41	10	0,20	93,31 — 93,61
3	91,63	91,66	10	1,00	80,92 — 92,20
4	93,36	93,49	11	0,21	93,21 — 93,49

Nota:

Muestra núm. 1: Certificada por el National Bureau of Mines y proporcionada por Braden Copper Co. Su composición es la siguiente. MoS_2 : 95,1 por 100; Fe: 1,34 por 100; P: 0,31 por 100; W: 0,001 por 100; Re: 0,05 por 100.

Muestra núm. 2: analizada por la Braden Copper Co, y proporcionada por la Compañía de Acero del Pacífico. Su composición es la siguiente: MoS_2 : 93,40 por 100; Cu: 0,34 por 100; SiO_2 : 0,36 por 100; Al_2O_3 : 0,95 por 100; P: 0,14 por 100; MgO : 0,22 por 100.

Insoluble: 2,20 por 100.

Muestra núm. 3: Analizada y proporcionada por la Braden Copper Co. Su composición es la siguiente: MoS₂: 91,63 por 100; Cu: 0,94 por 100; Fe: 1,10 por 100; Insoluble: 2,45 por 100.

Muestra núm. 4: Analizada y proporcionada por la Braden Copper Co. Su composición es la siguiente. MoS₂: 93,36 por 100; Cu: 0,43 por 100; Fe: 1,05 por 100; P: 0,116 por 100; Insoluble: 1,75 por 100.

BASES TEÓRICAS Y DISCUSIÓN DE LA TÉCNICA

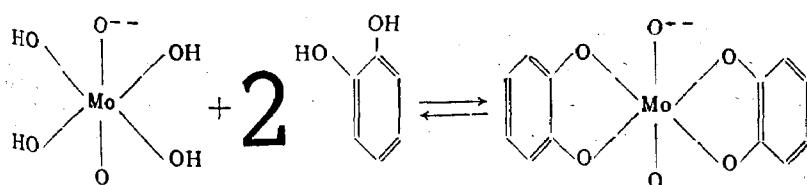
Generalidades

La mayor parte del molibdeno de la molibdenita, se encuentra al estado de sulfuro de molibdeno, el cual al ser atacada la muestra pasa a molibdeno (VI); sin embargo, pequeñas cantidades pueden permanecer al estado de molibdeno (III).

Se encuentra, además, presentes en la molibdenita: hierro, cobre, aluminio, sílice, calcio, magnesio, fósforo y trazas de tungsteno y renio, los que al ser atacada la muestra pasan a la solución formando iones correspondientes a su estado máximo de oxidación.

De los iones mencionados, el hierro y cobre son los que más interfieren en la determinación del molibdeno, por formar compuestos con el reactivo de pirocatequina. Para eliminar las interferencias que producen, se procede a enmascararlos con cianuro en medio alcalino y en presencia de EDTA. Este último reactivo es necesario para evitar la formación de precipitados al alcalinizar la solución.

El compuesto coloreado que forma el molibdeno con pirocatequina se origina, según Haigh y Paramagian (15) de la siguiente manera:



Según el autor, este compuesto posee su mayor estabilidad a pH 7, razón por la cual se recomienda mantener este pH en la determinación espectrofotométrica del complejo. Otros autores (11) recomiendan mantener el pH entre 7,2-9,2 para la determinación.

Enmascaramiento

Como agentes acomplejantes suplementarios, en este trabajo, se usaron ácido cítrico, trietanolamina y EDTA. Los dos primeros, al ser usados produjeron oscurecimiento de la solución, que se atribuye, en el caso del ácido cítrico, a la reducción de cobre (II) a cobre metálico, que forma solución coloidal.

En el caso de la trietanolamina se atribuye a una inter-reacción, que se produciría entre este reactivo y el cianuro, lo que se corroboró al realizar pruebas en blanco, esto es en ausencia de cobre, hierro y molibdeno.

La oxidación con agua de bromo tiene por objeto asegurar la oxidación completa del molibdeno presente a molibdeno (VI). Se ha comprobado experimentalmente que las soluciones no tratadas previamente con bromo, se oscurecen y presentan precipitados.

Experimentos realizados con mezclas artificiales de molibdeno con cobre y hierro, demuestran que con el método propuesto, se puede determinar molibdeno en mezclas donde la razón hierro/molibdeno y cobre/molibdeno no es superior a 400.

Las experiencias realizadas demuestran, además, que es necesario un exceso de cianuro (por lo menos 5 veces mayor al teórico) para la formación del complejo de cianuro de cobre.

No se encontraron las constantes de estabilidad de los complejos de cobre (I) y hierro (II) y (III) con catecol, por lo que no se pudo calcular el exceso teórico de cianuro necesario para reducir la concentración de cobre (I) al valor deseado.

El log. de la constante de estabilidad del cobre (II) con catecol es de 30,7. Si se toma en cuenta que el valor del log. de la constante de estabilidad para el $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ es de 25, es evidente que sería imposible enmascarar al cobre (II) con cianuro, por la que es indispensable reducirlo previamente a cobre (I) para eliminar su interferencia (16).

La adición de sulfito de sodio a la solución alcalina amoniacal, tiene por objeto crear un ambiente reductor, favorable al complejamiento de hierro y cobre con cianuro, no afectando este tratamiento al molibdeno (VI). La experiencia demostró que en las condiciones del experimento (medio alcalino) el molibdeno (VI) no se reduce con sulfito.

CONCLUSIONES

Comparando la técnica propuesta con los métodos actualmente en uso, y tomando en cuenta los resultados presentados en la tabla, se puede concluir que el método tiene indudables ventajas sobre los actuales, ya que es más rápido y no requiere de las operaciones de reducción y separación de molibdeno. La precisión lograda es similar a la de los métodos gravimétricos y volumétricos, ya que los resultados obtenidos no difieren en más de un 0.2 por 100 del valor dado.

REFERENCIAS

- (1) WILSON, C. L.; WILSON, D. W.: *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. I-C, pág. 489, «Elsevier Publishing Company», Amsterdam, 1962.
- (2) CHARD, T. M.: «Am. J. Sci.», *1*, 416, 1971.
- (3) DYKE-CRUSER, F. van, MILLER, E. H.: «J. Am. Chem. Soc.», *26*, 676, 1904.
- (4) WEISER, H. B.; «J. Phys. Chem.», *20*, 640, 1916.
- (5) KNOWLES, H. B.: «J. Res. Batl. Bur. Stand.», *9*, 1, 1932.
- (6) STERLING, C.; SPUHR, W. P.: «Ind. Eng. Chem. Anal.», *40*, 1312, 1940.
- (7) DÖRING, T.: «Z. Anal. Chem.», *82*, 193, 1930.
- (8) ARRINGTON, C. E.; RICE, A. C.: «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», núm. 3441, 1931.
- (9) YOSHIMURA, T.: (J. Chem. Soc. Japan), *72*, 937, 1951.
- (10) BALABANOFF, L.; DAMILANO, J.: *Contribución a la Determinación espectrofotométrica de Molibdeno en los Minerales y Aleaciones. Método Indicado para Análisis en Serie*, Bol. Soc. Chil. de Quím.», vol. XI, núm. 1-2, 1961.
- (11) BALABANOFF, L.: «Eng. Min. J.», *165*, 120, 1964.

- (12) CAIOZZI, M.; ZUNINO, H.: «Anales de la Facultad de Química y Farmacia», Universidad de Chile, X, 175-180, 1963.
- (13) YOUDEN, W. J.: *Statistical Methods for Chemists*, «John Wiley & Sons. Inc.», 1951.
- (14) KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.: *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, «Ed. Nigar, S. R. L.», pág. 331, Buenos Aires, 1952.
- (15) HAIGHT, G. P.; PARAMAGIAN, V.: «Anal. Chem.», 32, 642-644, 1960.
- (16) BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH, G.; SILLÉN, L.: *Stability Constants*, Part. I, «Organic Ligands», pág. 37, The Chemical Society, London, 1958.