

CARLOS EDUARDO OLIVEIRA ANDRADE

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

CARLOS EDUARDO OLIVEIRA ANDRADE

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

APROVADA: 28 de fevereiro de 2005

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Conselheiro)

Prof^a. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Conselheira)

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. César Reis
(Orientador)

*Aos meus pais Maria Augusta e Leonardo
Aos meus irmãos Emanuel e Viviane,
Pelo amor que lhes tenho,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais Leonardo e Maria Augusta, meus irmãos Emanuel e Viviane, meus avós, tias, tios e primos, pelo amor, apoio, confiança e incentivo.

À Ana Paula, pela confiança e presença ao meu lado nos momentos felizes e difíceis.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

Ao professor César Reis, pela orientação, pelo incentivo e confiança, pela amizade e paciência demonstrada ao longo do trabalho.

Aos Professores conselheiros Efraim Lazaro Reis e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pelos ensinamentos, aconselhamentos e pela amizade.

A todos os amigos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria; Xuxu, Alfredo, Débora, Ritinha, Alex, Viviane, Karla, Wagner e Piau, pela amizade, auxílio e pelo agradável convívio.

A todos os amigos de curso; em especial, Baiano, Willian, Carol, Mauricinho, Alan, Claudinei, Marco, Cristiane, Telma e Wallace, pelo companheirismo e amizade.

Aos funcionários do DEQ; em especial a Onezina e a Marisa, pela ajuda, colaboração e pela paciência em me aturar.

Aos companheiros de república: Frangão, Márcio, Silvestre, Bruno e o Wander.

A todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. O molibdênio.....	1
1.2. O molibdênio no solo.....	3
1.3. Extração e determinação de molibdênio.....	4
1.4. Extração Ponto Nuvem.....	9
1.4.1 Micelas.....	11
1.4.2. Separação de fases por ponto nuvem.....	12
1.5. Planejamento Experimental.....	13
1.5.1. Planejamento Fatorial.....	14
2. METODOLOGIA.....	17
2.1 Reagentes.....	17
2.2. Instrumentação utilizada.....	19
2.3. Estudo das condições para a extração do molibdênio.....	20
2.3.1. Agente redutor.....	20
2.3.2. Concentrações dos extratores tritonX-100 e triton X-114.....	21
2.3.3. Planejamento fatorial 2 ³	23
2.4. Estudo da influência do Fe (III) e Cr (VI).....	25
2.4.1. Determinação por Absorção Atômica.....	25
2.4.2. Determinação por Absorção Molecular.....	26
2.5. Procedimento para abertura da amostra de Solo.....	27

2.6. Procedimento para extração do molibdênio da amostra de Solo.....	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
3.1. Estudo das condições para a extração do molibdênio.....	29
3.1.1. Agente redutor.....	29
3.1.2. Concentrações dos extratores triton X-100 e triton X-114.....	32
3.1.3. Planejamento fatorial 2^3	38
3.2. Estudo da influência do Fe (III) e Cr (VI).....	40
3.2.1. Determinação por Absorção Atômica.....	41
3.2.2. Determinação por Absorção Molecular.....	44
3.3. Determinação de molibdênio nas amostras de Solos.....	48
4. CONCLUSÕES.....	50
5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	52

RESUMO

ANDRADE, Carlos Eduardo Oliveira; M. S., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2005. **Otimização de metodologia para determinação de molibdênio.** Orientador: César Reis. Conselheiros: Efraim Lázaro Reis e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Foi desenvolvido um procedimento para a determinação espectrofotométrica de molibdênio, usando a técnica de extração ponto nuvem. Nesta técnica o complexo de molibdênio com tiocianato, em meio ácido, e na presença de um agente redutor é extraído pelo surfactante Triton X-100 ou X-114. A separação de fases se dá por aquecimento acima de uma temperatura crítica em que ocorre a turvação da solução e por isso essa técnica recebe o nome de “separação ponto nuvem”, do inglês “Cloud point”. Neste processo são formadas duas fases isotrópicas, uma delas aquosa (ou fase pobre em surfactante) e a outra fase rica em surfactante, onde se encontra a espécie a ser extraída. O fenômeno é reversível, e sob resfriamento, uma única fase é novamente obtida. Uma das principais características da reação entre o molibdênio e tiocianato é o estado de oxidação do molibdênio que deve estar em V para que ele possa formar um complexo sem carga com o tiocianato, com isto a necessidade de no meio reacional haver a presença de um agente redutor, que possa fazer a redução do molibdênio de VI à V. Dentre os agentes redutores estudados ácido ascórbico 1,0% (m/v), cloridrato de hidroxilamina 1,0 % (m/v) e zinco em pó (0,10 g), o cloridrato de hidroxilamina e o zinco em pó foram os que apresentaram melhores resultados. A solução de cloridrato de

hidroxilamina 1,0 % (m/v) apresentou algumas vantagens em relação ao zinco em pó. O zinco, além de reagir com o íon molibdato, reage também com o íon H_3O^+ , podendo ser todo consumido por este íon acarretando o problema da reoxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} que é um interferente potencial. Por outro lado o cloridrato de hidroxilamina não é oxidado pelo íon H_3O^+ , e neste caso, permanece na solução durante todo o processo, além disso o zinco em pó permanece insolúvel. Vários níveis de concentração dos surfactantes triton X-100 e triton X-114 foram estudados, observando-se que as concentrações dos surfactantes que produziram melhores resultados foram 2,0 % (m/v) para o triton X-100 e 1,0 % (m/v) para o triton X-114. O complexo apresenta banda espectral na região da luz visível com uma absorção máxima em 470 nm na presença do triton X-100 e 490 nm na presença do triton X-114. O Triton X-114 foi escolhido para extração do molibdênio, pois na utilização do Triton X-100 ocorreu o inconveniente da formação de HCN no meio que é um gás altamente tóxico, comprovado pelo ensaio do azul-da-prússia, o mesmo não se verificou quando da utilização do Triton X-114, além disso a temperatura em que ocorre a separação de fases para o triton X-100 é muito elevada. Os efeitos dos reagentes NH_4SCN , H_3NOHCl e HCl sobre a resposta, absorvância, e as relações entre eles foram estudadas utilizando um planejamento fatorial 2^3 . Com isso foi possível chegar às concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4SCN , 0,5 % (m/v) de H_3NOHCl e 1,0 % (v/v) de HCl que otimizam a determinação de molibdênio com tiocianato. Foi estudado a interferência das espécies Cr^{6+} e Fe^{3+} , constatando que o Fe^{3+} é sério interferente, pois reage com o íon SCN^- formando um complexo vermelho e o Cr^{6+} não apresentou interferência dentro da faixa estudada. Foi utilizada uma resina de troca catiônica para eliminar a interferência do Fe^{3+} constatando que todo o ferro foi retido na resina para uma concentração de até 100 vezes maior que a concentração do molibdênio estudada. O procedimento foi usado na determinação de molibdênio em duas amostras de solos da região de Sete Lagoas – MG, onde os resultados mostraram uma concentração de $3,29 \pm 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ no latossolo vermelho e no latossolo vermelho amarelo não foi detectado a presença de molibdênio. Os resultados mostraram que o método é bastante preciso, pois o teor de molibdênio determinado pelo método proposto se aproximou do encontrado por absorção atômica de $3,42 \pm 0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ na amostra de latossolo vermelho. Este

método tornou-se menos trabalhoso uma vez que não é necessária a utilização da extração com solventes orgânicos.

ABSTRACT

ANDRADE, Carlos Eduardo Oliveira; M. S., Universidade Federal de Viçosa, February 2005. **Optimize of methodology of extraction and determination of molybdenum in soils.** Adviser: César Reis. Committee Members: Efraim Lázaro Reis and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

A procedure was developed for spectrophotometric determination of molybdenum, using the extraction technique of cloud point. In this technique the molybdenum complex with thiocyanate in acid solution and in the presence of a reducing agent Triton X-100 or X-114 is extracted by the surfactant. The separation of phases is given with the heating at an above critical temperature where the turbidity of the solution occurs and therefore this technique is named "cloud point separation". In this process, two isotropic phases are formed, one of them in aqueous solution, poor in surfactant, contrasting to the other, rich in surfactant, where the species to be extracted are found. The phenomenon is reversible and an unique phase is obtained again at low temperatures. One of the main characteristics of the reaction between the molybdenum and thiocyanate is the oxidation condition of the molybdenum that should be in V so that it can form a compound without load to the thiocyanate, that's why it is made necessary the presence of a reducing agent in the reaction, to reduce the molybdenum from VI to V. Among the reducing agents studied, ascorbic acid

1.0% (w/v), hydroxylamine chloride 1.0% (w/v) and zinc powder (0.10g), the hydroxylamine chloride and zinc powder were the ones that presented better results, but the hydroxylamine chloride 1.0% (w/v) solution showed some advantages in comparison to the zinc powder. The zinc powder, besides reacting with the molybdate ion, also reacts with the H_3O^+ ion and might be consumed by this ion leading to the problem of reoxidation of Fe^{3+} , a potential interference. The hydroxylamine chloride is not rusted by the H_3O^+ ion and in this case, it stays in solution during the whole process. Above all, the zinc powder does not dissolve remaining insoluble. Several level of triton X-100 and triton X-114 concentration were studied, and was observed that the best results was those where the surfactant concentration was 2.0% (w/v) for the triton X-100 and 1.0% (w/v) for the triton X-114. The complex shows a spectrum band in the UV-visible region with maximum absorbtion in 470° nm in the presence of triton X-100 and 490° nm, in triton X-114. The triton X-114 was chosen for the molybdenum extraction because with Triton X-100 was the inconvenience of the HCN formed which is a highly poisonous gas, identified by the Prussian blue test; the same didn't happen when Triton X-100 was used. On the other hand the phase separation for triton X-100 occurs at a very high temperature. The effects of the reagentes NH_4SCN , H_3NOHCl and HCl about the answer, absorbtion and the relationships among them were studied using a factorial planning 2^3 . With that it was possible to get to the concentrations of 0.1 mol L^{-1} of NH_4SCN , 0.5% (m/v) of H_3NOHCl and 1.0% (v/v) of HCl that optimizes the molybdenum determination with thiocyanate. The interference study on the species Cr^{6+} and Fe^{3+} has shown that Fe^{3+} interferes seriously by reacting with the SCN^- ion forming a red complex, while Cr^{6+} did not interfere within the range studied. A resin of cation exchanging was used to eliminate the interference of Fe^{3+} . It was observed that the latter species was kept in the resin for a concentration up to 100 times higher than the one used for molybdenum in this work. The procedure was carried out in two soil samples from Sete Lagoas - MG in order to identify the molybdenum. The results have shown a concentration of $3.29 \pm 0.055 \text{ mg g}^{-1}$ from the red latossol. The molybdenum was not detected in the red yellow latossol. The results showed that the method is quite necessary because the concept of certain molybdenum determination by the proposed method approximated to the found by atomic absorbtion of

$3.42 \pm 0.04 \text{ mg g}^{-1}$ in the sample of red latossol. This method became less difficult, once it is not necessary extraction with organic solvents.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O molibdênio

Do grego *molybdos*, esse elemento é encontrado na natureza, sempre ligado a outros elementos, principalmente na forma de MoS_2 conhecido como molibdenita, e em outras formas como a powellita ($\text{Ca}(\text{MoW}_4)\text{O}_4$), a molibdita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e a wulfenita (PbMoO_4), não sendo encontrado em sua forma livre. Apresentando as seguintes características: Símbolo químico = Mo; Número atômico = 42; Massa atômica baseado no isótopo do carbono 12 = 95,94 g/mol; Densidade a temperatura de 273 K = $10,220 \text{ g cm}^{-3}$; Configuração eletrônica = $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$; Abundância na Terra = $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$; Ponto de fusão = 2623°C ; Ponto de ebulição = 4639°C .^{1,2}

O molibdênio é muito utilizado na produção de aços e ligas especiais com elevada resistência e dureza. Estas ligas são empregadas na fabricação de peças e dispositivos que serão sujeitos a grandes esforços (MISHRA et al., 1990 e KONOSU, 1995). Outra aplicação do molibdênio na forma de dissulfeto de molibdênio, é como componentes de lubrificantes, análogos ao grafite. (WYPYCH,

2002). Outros compostos de molibdênio são também utilizados como catalisadores na produção de gasolinas de elevada octanagem (ZHOU e VINCENT, 1999), sendo ainda muito utilizado na indústria de corantes e pigmentos inorgânicos (VELEVA et al., 1999). O molibdênio é também, um elemento considerado essencial às diversas formas de organismos vivos, principalmente vegetais, em que é encontrado na faixa de 0,1 a 3 mg kg⁻¹ de matéria seca (AGRI-FAX, 1998). Atuando ativamente no processo das enzimas nitrogenase, redutase de nitrato e oxidase de sulfato. Está também relacionado ao transporte de elétrons em diversas reações bioquímicas e na fixação de nitrogênio pelas plantas (BURGMAYER e STIEFEL, 1985; SAUER et al., 1998).

O molibdênio é um micronutriente de extrema importância, pois participa ativamente na fixação do nitrogênio atmosférico pelas plantas. A falta de molibdênio no solo, em que a concentração adequada deve estar entre 0,11 a 5,0 mg kg⁻¹, pode ocasionar uma menor síntese da enzima nitrogenase nas plantas, com conseqüente redução da fixação biológica do nitrogênio, causando redução na produção de uma lavoura.

Molibdênio é um componente da sulfito-oxidase, uma enzima do fígado humano e de outros órgãos de animais e pássaros. A enzima catalisa a oxidação do íon sulfito (SO₃²⁻), que é tóxico, para o íon sulfato (SO₄²⁻) que não é tóxico, logo é um agente desintoxicante importante. A deficiência da sulfito-oxidase pode causar, no ser humano, perturbações neurológicas, retardamento mental e morte (GUPTA e LIPSETT, 1981). É conhecido que vinhos, em particular branco, e alguns sucos, podem ser preservados usando o agente antioxidante sulfito. O molibdênio adicionado ao vinho poderia favorecer a ação da sulfito-oxidase no organismo do consumidor (PALAMARU et al, 1997).

A deficiência de molibdênio no rato resulta em diminuição da atividade da xantina-oxidase no intestino e fígado, podendo ser rapidamente induzida pela inclusão de tungstato na dieta. Esta observação levou à descoberta de que o molibdênio é um componente da xantina-oxidase. Considerando-se o papel fundamental do Mo(VI) como componente de enzimas oxidativas, pode-se supor

que as quantidades mínimas deste elemento são necessárias para o crescimento normal do ser humano (SMITH et al., 1988).

1.2. O molibdênio no solo

Os teores de molibdênio na litosfera situam-se em torno de $2 \mu\text{g mg}^{-1}$, enquanto que nos solos, o molibdênio total encontra-se na faixa de 0,11 a $5 \mu\text{g mg}^{-1}$. Esse molibdênio se encontra dissolvido na solução do solo, adsorvido na fração coloidal, retido na rede cristalina de minerais e quelado com a matéria orgânica. Consequentemente, a sua disponibilidade não está diretamente relacionada com seu conteúdo total, sendo considerado normais valores médios em torno de $0,2 \mu\text{g mg}^{-1}$ (GUPTA e LIPSETT, 1981).

O molibdênio existente na solução do solo, encontra-se predominantemente na forma aniônica (MoO_4^{2-}) molibdato, considerando um valor médio de pH para a solução do solo de 5,5, e as ionizações,



Para pH 5,5

$$K_r = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HMoO}_4^-]} \Rightarrow \frac{[\text{MoO}_4^{2-}]}{[\text{HMoO}_4^-]} = \frac{10^{-4,1}}{10^{-5,5}} \approx 25$$

a concentração da forma desprotonada é de aproximadamente 25 vezes à da forma protonada.

O comportamento do molibdato assemelha-se mais ao dos fosfatos e sulfatos (macronutrientes) do que os outros micronutrientes. Normalmente, as concentrações de molibdênio no tecido das plantas decrescem à medida que aumentam as concentrações de sulfato no solo, pois ocorre uma competição direta entre os íons sulfato e molibdato por sítios de absorção da raiz, devido aos

seus tamanhos semelhantes. Portanto, deve haver um equilíbrio destes para a disponibilidade de molibdênio (EIRAS, 1991).

O tipo de material originário do solo também pode afetar a concentração de molibdênio na solução do solo. O molibdênio ocorre normalmente em feldspatos e minerais ferro-magnesianos como a biotita e a olivina. As rochas sedimentares, por serem formadas após a intemperização e transporte do material originário, retém uma pequena fração de molibdênio originalmente existente na rocha matriz (GUPTA e LIPSETT, 1981). O molibdênio é facilmente liberado dos minerais primários pela intemperização e, comparado com outros macronutrientes, ele é relativamente móvel como molibdato solúvel. Entretanto, estes molibdatos são adsorvidos nas superfícies de minerais primários e da fração coloidal, fazendo com que a disponibilidade do molibdênio no solo seja dependente do pH.

Pela grande necessidade das plantas em obter molibdênio do solo, garantindo aos agricultores o desenvolvimento satisfatório de suas lavouras, existe um enorme interesse em se obter uma forma de monitoramento deste elemento em solos e plantas. Em função deste fato, são encontrados na literatura vários procedimentos que são utilizados para a determinação de molibdênio nos mais diferentes tipos de matrizes, o que será mostrado de agora em diante.

1.3. Extração e determinação de molibdênio

Há um número considerável de métodos que possibilitam a determinação de molibdênio nos mais diferentes tipos de matrizes (WELSCH, 1985; CHIKHALICAR e PATEL, 1997; BEJAN, 1999; MOUSAVI e KARAMI, 2000; CANFRANC et al., 2001). Sendo encontrados valores de concentração em diferentes tipos de matrizes são da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (MILLS et al., 1987; LAVADO, et al., 1999 e DAVIES, 1997). Desta forma os procedimentos de extração e determinação deste elemento implica, para alguns casos, em um

grande número de etapas a serem realizadas, tornando a maioria dos métodos desenvolvidos extremamente trabalhosos (SUNG, et al., 1997 e ZHAO, 1990).

Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos nos últimos anos, dentre eles os de VASQUEZ- GONZALEZ et al., (1989), LI, et al., (1997) e INAN et al., (1999), visando à determinação de molibdênio nos diferentes tipos de matrizes. Destacando os métodos espectrofotométricos, que têm na colorimetria (HARVEY, 2000), o seu mais antigo exemplo de método de análise espectroscópica, já tendo sido aplicado na determinação de molibdênio em plantas (FUGE, 1970).

A maioria destes métodos requer etapas de separação e pré-concentração por diversos meios, alguns casos fazem uso de reagentes complexantes específicos e grande parte dos métodos espectroanalíticos utiliza mascarantes para evitar a ação de íons interferentes (DI e TU, 2001 e MOUSAVI e KARAMI, 2000). Estas etapas tornam os métodos espectrofotométricos muito trabalhosos.

Há também métodos eletroanalíticos (HSIEH e ONG, 1992 e SAFAVI e SHAMS, 1999), que utilizam medidas de potencial, corrente ou carga em uma célula eletroquímica para obter o sinal pertinente ao analito de interesse. Dentre os métodos eletroquímicos, destacam-se os voltamétricos, que englobam um conjunto de métodos nos quais a informação sobre as características do analito é obtida através da medida de intensidade da corrente em função do potencial aplicado. Dentre os métodos voltamétricos, destacam-se as técnicas voltamétricas de redissolução "*Stripping*", que podem ser efetuadas de três formas: anódica, catódica e adsortiva (AdSV), sendo esta última a que mais se adequa às determinações para elementos que se apresentam em baixos teores nas diferentes matrizes, como é o caso do molibdênio. Os métodos de redissolução, estão entre os que apresentam maior sensibilidade para a detecção dos mais diferentes elementos porque incluem em sua primeira etapa uma adsorção da espécie a ser analisada na superfície da gota de mercúrio, e uma segunda etapa em que acontece a redissolução do analito, pelo uso de uma técnica de análise adequada para a espécie (anódica ou catódica). Os limites de detecção para estes

métodos variam de 10^{-9} a 10^{-12} mol L⁻¹, dependendo do elemento ou substância que se deseja analisar.

Apesar do grande número de sistemas de extração apresentados para a extração do molibdênio (ONISHI, 1989 e CALETKA e KRIVAN, 1989), os que envolvem complexação com α -benzoinoxima e a formação do par iônico com o tiocianato vêm sendo os mais extensivamente usados. A separação do molibdênio de matrizes com alta concentração de ferro(III) através da extração com α -benzoinoxima é mais indicada (ONISHI, 1989; BRADFIELD e STICKLAND, 1975 e EIRAS, 1991). Já o método de extração com o tiocianato permite, além de uma separação prévia a determinação espectrofotométrica do molibdênio da fase extraída (ONISHI, 1989).

A α -benzoinoxima, que pertence à série da acyloinoxima por conter o grupo $\{=C(OH)C=NOH-\}$, é um reagente altamente seletivo para o molibdênio. O grupo oxima aumenta a acidez do grupo álcool fazendo o complexante agir geralmente como um agente bidentado. O solvente preferido para a extração é o clorofórmio (ONISHI, 1989; CALETKA, 1989 e EIRAS, 1991) e aparentemente a relação entre molibdênio e α -benzoinoxima ocorre na razão 1:2 no composto bis(α -benzoinoximato)dioxomolibdênio, cuja fórmula química é $MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$ (HOENES e STONE, 1960).

A quantidade de molibdênio extraído com α -benzoinoxima vêm sendo determinada por vários métodos de análise, dentre eles o radioquímico (MAECK et al, 1961 e WISH, 1962), catalítico com detecção espectrofotométrica (BRADFIELD e STICKLAND, 1975; LOBINSKI e MARCZENKO, 1990 e EIRAS, 1991) e espectrofotométrico por absorção atômica (DONALDSON, 1980).

Se por um lado a α -benzoinoxima é utilizada única e exclusivamente para a separação do molibdênio, a extração com tiocianato pode ser utilizada tanto para a separação como para a determinação. O extenso uso do íon tiocianato nos processos de extração está relacionado com o fato deste de se ligar no átomo central do metal através do nitrogênio ou através do enxofre dependendo da natureza do metal e das condições de extração. Isto possibilita a formação de

complexos extraíveis com um grande número de metais (SULTANOVA et al, 1973).

Com relação ao molibdênio, a complexação é usualmente feita com solução de KSCN ou NH_4SCN contendo HCl ou H_2SO_4 . A eficiência da extração é dependente das concentrações dos reagentes utilizados. A extração completa é frequentemente observada em concentrações de ácido de 1 a 4 mol L^{-1} e em concentrações de tiocianato de 0,1 a 0,5 mol L^{-1} (ONISHI, 1989). A extração do molibdênio é necessariamente feita na presença de um agente redutor e o complexo laranja-avermelhado extraído tem o máximo de absorção na região de 470 nm, sendo que o comprimento de onda exato depende do meio em que se encontra o complexo (SULTANOVA et al, 1973). Estudos mostram que o molibdênio neste complexo apresenta-se como Mo(V).

Como a determinação de molibdênio com tiocianato é um dos métodos de determinação mais aceito e considerado superior a outros como o do Ditiol (após pré-extração) (de SILVA, 1975), o da Rodamina B (procedimento do par iônico em solução aquosa) (HADDAD et al, 1975) e também o do ácido rubeânico (reação catalítica) (PANTALER, 1964), pelo menos para matrizes biológicas e geológicas (SCHWEDT e DUNEMANN, 1983), era de se esperar que este seria um sistema bem comportado quimicamente. Entretanto, como o molibdênio pode se apresentar com números de coordenação de até 12, dependendo do tipo de ligante envolvido e com vários possíveis estados de oxidação (de II a VI), os equilíbrios e reações envolvidos na formação de seus complexos tornam-se muitas vezes de difícil tratamento, mesmo em um sistema de extração e determinação de molibdênio usando o tiocianato.

ONISHI (1989) relatou uma série de trabalhos que tratam destes sistemas e uma das questões levantadas é com relação à estrutura do complexo responsável pela coloração obtida. Atribui-se à espécie de Mo(V) a formação dos compostos coloridos, mas as estruturas propostas são diversas, como por exemplo: $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, $\text{MoO}(\text{SCN})_3$, $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ e $[\text{MoO}(\text{SCN})_4]^-$.

As colorações obtidas no método do tiocianato vão de âmbar à laranja avermelhado, por redução do molibdênio (VI) com os mais variados agentes redutores, tais como: cloreto de estanho (II), cloreto de cobre (I), ácido ascórbico, ácido ascórbico com cloreto de cobre (I), etc.

Da mesma forma que para os agentes redutores, inúmeros solventes podem ser usados na extração deste metal (álcoois, ésteres, éteres e cetonas), sendo que os preferidos são o álcool isoamílico (isopentílico), (p.e. 131 °C) e éter isopropílico (p.e. 68 °C) cujas solubilidades em água a temperatura ambiente são de 2,8 mL/100mL e de 1,2 mL/100mL, respectivamente.

Além do método de determinação espectrofotométrico de absorção molecular, que utiliza o complexo extraível de molibdênio com tiocianato, várias outras metodologias vêm sendo igualmente aplicadas. Por exemplo, a espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite para a avaliação do molibdênio extraível e total em solos e lodo de esgoto, onde as amostras de solos e lodo são tratadas com acetato de amônio ou água régia (3:1 em HCl e HNO₃) e levados para a determinação.

PARSLEY (1991) descreve um método para a determinação de cobre, cobalto, selênio e molibdênio, que foi utilizado para determinação destes elementos em fígado bovino onde, após a digestão ácida da amostra, os elementos são complexados com pirrolidinaditiocarbamato de amônio e extraídos com clorofórmio. Após nova digestão determina-se o cobre por espectrometria de Absorção Atômica com chama e o cobalto, o selênio e o molibdênio com forno de grafite.

SANCHEZ et al. (1991) determinaram molibdênio em amostras de aço, de solos, de fertilizantes e de produtos farmacêuticos por espectrometria de Absorção Atômica com chama de acetileno-óxido nitroso onde, após a preparação das amostras, procederam a extração do metal com ácido 5,5'-metileno-dissalicílico-hidroxâmico em metil isobutil cetona. O complexo extraído foi colocado na presença de íons tiocianato em meio ácido contendo cloreto de estanho (II) como

agente redutor. Assim formaram espécies de molibdênio e tiocianato na fase orgânica de metil isobutil cetona e esta, por sua vez, foi aspirada para a chama.

A espectrometria de emissão atômica em plasma para a determinação de molibdênio também vem sendo usada. SHCHERBININA et. al. (1991) determinaram Mo, V, Zr e Cr em águas do mar por espectrometria de emissão atômica de plasma de argônio acoplado indutivamente (I.C.P.) após pré-concentração destes metais com um adsorvente desenvolvido pelo autor e denominado Poliorgs VII M. BREMMAN E SVEHLA (1989) executaram estudos para a determinação de B, Cu, W, Zn e Mo por espectrometria de emissão óptica de plasma com corrente contínua (D.C.P.-O.E.S.), acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo (F.I.A.) avaliando o uso de solventes orgânicos como carregadores.

Outros métodos de determinação de molibdênio são os que utilizam a propriedade catalítica do metal para uma dada reação. Por exemplo, a reação entre iodeto e peróxido de hidrogênio é catalisada por molibdênio e pode-se proceder por determinação espectrofotométrica (EIRAS, 1991). Tais métodos catalíticos rendem alta sensibilidade, mas necessitam de uma separação prévia do metal por não serem seletivos, além do que o tempo de medida deve ser muito bem controlado, daí o interesse no uso de métodos por injeção em fluxo para a execução da metodologia.

1.4. Extração Ponto Nuvem

Em alguns sistemas fluídos e sólidos, sob determinadas condições termodinâmicas, ocorre a formação de diferentes regiões com propriedades termodinâmicas intensivas distintas denominadas fases. Sistemas com mais de uma fase apresentam propriedades físicas de interesse em diferentes aplicações industriais, tais como destilação, cristalização, lixiviação, extração líquido-líquido, dentre outras.

Geralmente, a adição de um soluto em um sistema composto por duas ou mais fases resulta numa transferência preferencial deste composto em uma das fases. Este processo de transferência é controlado por propriedades físico-químicas do sistema, tais como temperatura, pH, composição do sistema, dentre outras. Por exemplo, a extração líquida com solventes orgânicos, que é intensamente empregada no refino de derivados de petróleo e também na indústria de alimentos, é utilizada na produção de lecitina de soja por extração com acetona, (MONTEIRO, 2001).

A extração por solventes se baseia na partição do soluto entre duas fases imiscíveis, orgânica e aquosa. A possibilidade de utilizar diferentes diluentes, extractantes e fases aquosas tornam a extração com solvente um método de separação poderoso. Algumas vantagens como a extração rápida para aplicação em múltiplos estágios, a adaptabilidade de método para uma grande variedade de solutos incluindo a possibilidade da reextração ou retirada do mesmo e da reciclagem do solvente e, ou diluente. Apesar destas vantagens, há várias desvantagens quanto à extração baseada em solvente orgânico. Até mesmo com os padrões ambientais atuais, vários sistemas de extração ainda utilizam diluentes orgânicos, cancerígenos e muito agressivos ao meio ambiente. Quando o diluente é misturado com um extractante altamente seletivo, o custo da extração por solvente pode tornar-se muito alto.

Nos métodos analíticos, as etapas que envolvem separação de fases são empregadas, geralmente, visando a melhoria em sensibilidade e/ou em seletividade (HANSON, 1971). Estas etapas envolvem, às vezes, o emprego de solventes orgânicos, sendo que o uso destes pode acarretar certos problemas ambientais, decorrentes da alta toxicidade dos mesmos. Devido a isto, existe a necessidade de desenvolver novas metodologias, as quais visem a substituição destes solventes por compostos biodegradáveis.

Neste sentido, este trabalho propõe a substituição nas extrações de molibdênio em que se é utilizado solventes orgânicos, pela separação de fases denominada Ponto Nuvem (do inglês, "Cloud Point"), este fenômeno ocorre com o

emprego de tensoativos na forma de ambientes micelares. Os tensoativos são escolhidos por serem biodegradáveis e também pela sua ampla utilização na prospecção de petróleo, como componente de óleos automotivos, em fármacos, em produtos de higiene pessoal como xampus, em cosméticos, e em produtos domésticos como amaciantes, detergentes, entre outros (WEEST e HARWELL, 1992).

1.4.1 Micelas

A palavra surfactante é a simplificação do termo “agente ativo de superfície” e se refere a uma classe de compostos químicos conhecidos como anfifílicos (do grego, “não estão certos quanto a sua afinidade”), em que uma das partes (a cabeça) é polar ou hidrofílica e a outra (cauda) é hidrofóbica. Esta última parte geralmente é uma cadeia de hidrocarbonetos com números diferentes de carbono e pode ser linear ou ramificada. Pode também conter anéis aromáticos. Os surfactantes são classificados como iônicos (possuem carga positivas ou negativas nas moléculas), não-iônicos (não possuem cargas) ou zwitteriônicos (possuem cargas positivas e negativas na molécula). Em soluções aquosas, e em baixas concentrações, moléculas de surfactantes são encontradas na forma de monômeros, embora dímeros e trímeros também sejam detectados (MARTINEZ et al., 2000).

Baseado neste fato, os surfactantes não-íonicos podem formar micelas (agrupamentos dinâmicos de moléculas de tamanho coloidal), quando a concentração é superior a um valor limite, chamado de concentração micelar crítica (cmc) (FRÖSCHL et al., 1997). Estes agregados, micelas, contendo entre 30 a 500 monômeros (referidos com número de agregação, N) estão em equilíbrio na solução, com uma concentração de surfactante próxima a cmc. Entretanto, dependendo, sobretudo da especificidade do surfactante e das condições da solução, as micelas podem adotar uma variedade de formas, desde esférica a elipsoidal. No caso de surfactantes da série dos tritons, a região inferior da micela

contém a parte hidrofóbica da molécula de surfactante e a superfície exterior consiste de grupos hidrofílicos, ligado por moléculas de água (QUINA e HINZE, 1999).

Do ponto de vista analítico, uma das mais importantes propriedades destas estruturas organizadas é a sua capacidade de solubilizar analitos de diferentes características e natureza. Estes solutos podem interagir eletrostaticamente, hidrofobicamente ou por uma combinação destes dois efeitos (MARTINEZ et al., 2000).

QUINA et al.(1995) encontraram a relação entre a constante de equilíbrio para a incorporação de um soluto na fase micelar, e diferentes parâmetros como hidrofobicidade, capacidade de formar ligações de hidrogênio, refração molar e dipolaridade. Além da estrutura do soluto, outros fatores também estão envolvidos neste processo, como a estrutura do surfactante, a presença de sais ou aditivos orgânicos, e a temperatura.

1.4.2. Separação de fases por ponto nuvem

Soluções aquosas de certas micelas de alguns surfactantes exibem comportamento de separação de fases, com uma turbidez da solução, devido à alteração da temperatura da solução. A temperatura à qual este fenômeno ocorre é conhecida como temperatura de ponto nuvem. Este fenômeno pode ser explorado na técnica da separação para o desenvolvimento da extração, purificação e esquemas de pré-concentração para os analitos desejados.

Quando uma solução micelar de um surfactante não-iônico é aquecida acima da temperatura de ponto nuvem, duas fases são formadas. Acima desta temperatura, o sistema – inicialmente contendo uma fase isotrópica – é separado em duas fases isotrópicas, uma delas rica em surfactante e a outra aquosa (ou fase diluída em surfactante), contendo uma concentração de surfactante próxima a cmc. O fenômeno é reversível, e sob resfriamento, uma única fase é novamente

obtida. A separação das fases resulta da competição entre entropia, a qual favorece a miscibilidade das micelas em água, e entalpia, a qual favorece a separação das micelas da água. Dependendo da variação destas duas contribuições com a temperatura, pode resultar em um ponto consolut. A separação de fases ocorre em uma estreita faixa de temperatura. (MARTINEZ et al., 2000; QUINA e HINZE, 1999, PINTO et al., 1995; HINZE e PRAMAURO, 1993).

A separação das fases é facilitada devido à diferença de densidade, já que a fase rica em surfactante possui normalmente uma densidade maior. Outro fator importante é que as temperaturas do ponto nuvem da maioria dos surfactantes são normalmente baixas, entre 20 e 80 °C, para os surfactantes mais comumente empregados.

Os surfactantes não-iônicos do tipo OPE (octilfenoxipolioxietileno éteres) são os mais empregados, sobretudo devido às suas baixas temperaturas de ponto nuvem e a viabilidade comercial na obtenção do produto. Em especial, o triton X-100 e o Triton X-114 que apresentam a conveniência de separar as fases à temperatura de 60 °C e 25 °C respectivamente, o que os tornam viáveis para a extração e pré-concentração de vários metais.

Estas temperaturas podem ser modificadas, monitoradas ou controladas pela presença de aditivos, como, por exemplo, sais, álcalis, ácidos, polímeros, uréia, outros surfactantes. Estes aditivos podem também afetar a eficiência de extração e o fator de pré-concentração do processo de extração ponto nuvem.

1.5. Planejamento Experimental

Alguns métodos estatísticos vêm sendo apresentados com o intuito de ajudar na preparação e execução dos experimentos e tratamento dos dados obtidos sejam em escala laboratorial ou industrial. Devido a quantidade de variáveis envolvidas nos sistemas em estudos, podem ocorrer efeitos sinérgicos

ou antagônicos entre elas e dependendo do caso, levar o pesquisador a utilizar em seus experimentos condições que não rendem os melhores resultados para determinado sistema.

Um dos problemas mais comuns que um analista pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. A primeira coisa a fazer, no planejamento de um experimento, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Os fatores, isto é, as variáveis controladas pelo experimentador, tanto podem ser qualitativas (como o tipo de catalisador) como quantitativas (como a temperatura). Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse. Eventualmente essas respostas também podem ser qualitativas (BARROS NETO et al., 2002).

O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que se queira atingir. Cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz. Planejamentos fatoriais, por exemplo, são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se preocupa ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (BARROS NETO et al., 2002).

1.5.1. Planejamento Fatorial

Segundo Box et al. (1978) “A pesquisa científica é um processo de aprendizado direcionado. O objetivo dos métodos estatísticos é fazer o processo tão eficiente quanto possível”.

O planejamento fatorial, como técnica de otimização, é classificado como método do tipo simultâneo e geralmente é utilizado para selecionar as variáveis que realmente apresentam influências significativas na resposta. Também permite saber se uma variável apresenta um efeito positivo ou negativo na resposta quando a mesma passa de um nível (valor) para outro e se as variáveis são independentes ou apresentam interações. Além disso, o planejamento fatorial pode ser usado não só para localizar o ótimo, como também para obter a superfície de resposta para o sistema estudado.

O método do planejamento fatorial é mais eficaz quando utilizado para detectar diferenças causadas por dois ou mais fatores discretos. No entanto, se o fator for contínuo, os resultados são altamente dependentes da escolha dos níveis testados. O método pode explorar uma pequena região compressivamente de maneira a dar, no máximo, uma indicação na direção a mover para efetuar uma nova série de experimentos, ou explorar uma grande região superficialmente, de maneira que um ótimo, se encontrado necessitará de experimentos posteriores para melhor caracteriza-lo. Pode também explorar regiões que estejam muito afastadas de um ótimo de maneira a fornecer resultados de pouco interesse.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhe-se um número de níveis (valores) para cada uma das variáveis (fatores) e efetuam-se experimentos em todas as combinações possíveis destes níveis selecionados.

O planejamento fatorial pode ser representado de uma maneira geral por b^a , onde **a** é o número de variáveis estudadas e **b** é o número de níveis escolhidos. Podem-se ter, também, fatoriais com valores de **b** diferentes para cada variável (fatorial $2^1 \times 3^1 \times 5^1$, isto é, 2, 3 e 5 são níveis para as variáveis A, B e C, respectivamente).

Os fatoriais do tipo 2^a são os mais comuns. Estes planos, em que para cada variável são escolhidos apenas dois níveis, são importantes por que requerem relativamente poucos experimentos e embora sejam incapazes de explorar completamente uma grande região no espaço das variáveis, podem indicar tendências para posteriores realizações de experimentos.

Tendo em vista a importância do molibdênio no solo, faz-se necessário um estudo desse micronutriente e com isso a determinação do mesmo torna-se fundamental. O emprego de métodos de otimização para melhorar os procedimentos utilizados em técnicas de análise, empregando métodos estatísticos, tem despertado grande interesse por parte dos pesquisadores, visto que há notável aumento na sensibilidade e na seletividade, redução no tempo e no custo das análises e simplificação das operações laboratoriais.

Neste sentido, este trabalho buscou melhores condições para extração do molibdênio em duas amostras de solo, ambos oriundos da região de Sete Lagoas, Minas Gerais, bem como, a otimização do meio reacional, visando aumentar o sinal de resposta (absorvância) na determinação do molibdênio utilizando-se de técnicas quimiométricas.

2. METODOLOGIA

A parte experimental consistiu em, praticamente, quatro etapas: (i) estudo dos surfactantes Triton[®] X-100 e X-114 na extração do molibdênio, (ii) otimização da metodologia para determinação de molibdênio, (iii) estudo da seletividade da metodologia otimizada (iv) determinação de molibdênio em solo utilizando a metodologia proposta. No estudo da extração de molibdênio foram utilizadas duas amostras de solo: latossolo vermelho escuro e latossolo vermelho amarelo, ambos oriundos da região de Sete Lagoas, Minas Gerais. Estas amostras foram cedidas pelo Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Em todos experimentos utilizaram-se água deionizada e reagentes de pureza analítica.

2.1. Reagentes

Solução padrão estoque de molibdênio ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ em molibdênio(VI)): Dissolveu-se 1,500 g de óxido de molibdênio (VI) (MoO_3) em 50,0 mL de solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 100,0 mL de solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em um

balão volumétrico de 1,00 L que teve seu volume completado com água deionizada.

Solução padrão diluída (100 mg mL^{-1} em Mo(VI)): Preparada a partir da solução de 1000 mg mL^{-1} .

Solução padrão estoque de ferro (1000 mg mL^{-1} em ferro(III)): Foi preparada pela dissolução de 8,6342 g de sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) com posterior elevação do volume até 1,00 L, utilizando solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução padrão diluída (100 mg mL^{-1} em Fe(III)): Preparada a partir da solução de 1000 mg mL^{-1} .

Solução padrão estoque de cromo (1000 mg mL^{-1} em cromo(VI)): Dissolveu-se 2,8269 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em água deionizada e o volume foi completado para 1,00 L em balão volumétrico.

Solução padrão diluída (100 mg mL^{-1} em Cr(VI)): Preparada a partir da solução de 1000 mg mL^{-1} .

Solução de tiocianato de amônio (NH_4SCN) 1 mol L^{-1} : Dissolveu-se 7,60 g de tiocianato de amônio em água deionizada e o volume foi completado para 100,0 mL em balão volumétrico.

Solução de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/v): Dissolveu-se 10,0 g de cloridrato de hidroxilamina em água deionizada e o volume foi completado para 100,0 mL em balão volumétrico.

Solução de ácido ascórbico 10% (m/v): Dissolveram-se 10,0 g de ácido ascórbico em água deionizada e o volume foi completado para 100,0 mL em balão volumétrico.

Solução de Triton X-100 10 % (m/v) (éter octilfenoxi polioxietileno): Dissolveu-se 10,0 g de Triton X-100 em água deionizada e o volume foi completado para 100,0 mL em balão volumétrico. A fórmula estrutural do Triton X-100 é mostrada na figura 1.

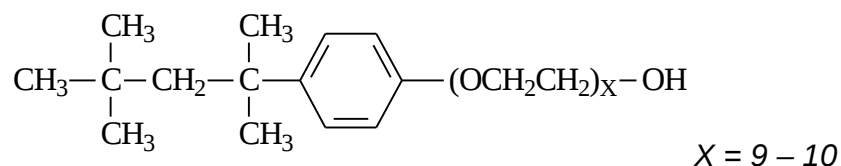


Figura 1. Estrutura do éter octilfenoxi poli(oxietileno) ou Triton X-100

Solução de Triton X-114 10 % (m/v) (éter octilfenoxi polioxiétileno) : Dissolveu-se 10,0 g de Triton X-114 em água deionizada e o volume foi completado para 100,0 mL em balão volumétrico. A fórmula estrutural do Triton X-114 é semelhante à do Triton X-100, diferenciando apenas no número de unidades de oxietileno que varia entre sete e oito.

Zinco Metálico.

Resina trocadora de cátions: *Ionenaustauscher* :

2.2. Instrumentação utilizada

- Balança analítica SHIMADZU modelo LIBOR AEX – 200B, precisão de 0,1 mg.
- Centrífuga SIGMA, modelo 2-5, 3900 rpm.
- Espectrofotômetro UV-VIS U2000 (HITACHI), com celas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico.
- Espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo Spectr AA-200.
- Forno de microondas MILESTONE, modelo Ethos Plus.
- Banho Termostatizado da B. Braun Biotech International, modelo FrigoMix B.

2.3. Estudo das condições para a extração do molibdênio

2.3.1. Agente redutor

Foram estudados os efeitos de três agentes redutores; ácido ascórbico, cloridrato de hidroxilamina, ambos a 10 % (m/v) e zinco metálico; na redução do molibdênio de (VI) a (V), para que posteriormente o Mo pudesse ser complexado com o íon tiocianato e extraído. O estudo do zinco como agente redutor, foi realizado adicionando 0,10 g de zinco em pó ao meio reacional.

Os reagentes foram adicionados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Quantidades dos reagentes para o estudo da escolha do agente redutor para a extração do molibdênio.

Nº	HCl	Mo	Ác. Asc.	Hidrox.	Zinco	NH ₄ SCN	Triton X-100
	10 % (v/v)	100 mg mL ⁻¹	10 % (m/v)	10 % (m/v)	metálico	1,0 mol L ⁻¹	10 % (m/v)
		-----mL-----			gramas	-----mL-----	
1	1,0	0,5	0,5	—	—	1,0	2,0
2	1,0	0,5	—	0,5	—	1,0	2,0
3	1,0	0,5	—	—	0,10	1,0	2,0
4	1,0	—	0,5	—	—	1,0	2,0
5	1,0	—	—	0,5	—	1,0	2,0
6	1,0	—	—	—	0,10	1,0	2,0

Posteriormente, as misturas foram homogeneizadas, aquecidas em banho-maria até 95 °C, deixadas em repouso por 30 minutos e centrifugadas a uma força centrífuga relativa de 2300 G durante 10 minutos. Foram separadas as fases, as quais foram transferidas para balões distintos de 10 mL e posteriormente completados os volumes com água deionizada.

Também foi estudado o efeito dos três agentes redutores na extração do molibdênio utilizando-se o surfactante triton X-114. Neste experimento repetiu-se a metodologia proposta acima, substituindo o surfactante do triton X-100 pelo triton X-114 e utilizando o banho-maria à temperatura de 35 °C.

Os experimentos contendo o Mo foram feitos em triplicata e para cada branco apenas uma medida, perfazendo um total de 48 medidas.

As determinações de molibdênio foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica. Três curvas analíticas, nas concentrações de 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10 mg L⁻¹, foram utilizadas. Uma curva de solução aquosa para a leitura na fase pobre em surfactante e outras duas, uma em solução 2% (m/v) de triton X-100 e outra em solução a 2% (m/v) de triton X-114 para a leitura de molibdênio na fase rica em surfactante.

2.3.2. Concentrações dos extratores Triton X-100 e Triton X-114

Triton X-100 e triton X-114 foram adicionados em tubos de ensaio, em concentrações crescentes, junto aos outros reagentes, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2. Volume em mL dos reagentes utilizados no estudo das concentrações dos surfactantes triton X-100 e X-114.

Nº	HCl	Mo	Hidrox.	SCN ⁻	Triton X-100		Triton X-114		Água
	10%(v/v)	100 µg mL ⁻¹	10%(m/v)	1,0 mol L ⁻¹	%(m/v)	v	%(m/v)	v	v
1	1,0	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	—	—	6,5
2	1,0	—	0,5	1,0	0,5	0,5	—	—	7,0
3	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	—	—	6,0
4	1,0	—	0,5	1,0	1,0	1,0	—	—	6,5
5	1,0	0,5	0,5	1,0	2,0	2,0	—	—	5,0
6	1,0	—	0,5	1,0	2,0	2,0	—	—	5,5
7	1,0	0,5	0,5	1,0	3,0	3,0	—	—	4,0
8	1,0	—	0,5	1,0	3,0	3,0	—	—	4,5
9	1,0	0,5	0,5	1,0	4,0	4,0	—	—	3,0
10	1,0	—	0,5	1,0	4,0	4,0	—	—	3,5
11	1,0	0,5	0,5	1,0	—	—	0,5	0,5	6,5
12	1,0	—	0,5	1,0	—	—	0,5	0,5	7,0
13	1,0	0,5	0,5	1,0	—	—	1,0	1,0	6,0
14	1,0	—	0,5	1,0	—	—	1,0	1,0	6,5
15	1,0	0,5	0,5	1,0	—	—	2,0	2,0	5,0
16	1,0	—	0,5	1,0	—	—	2,0	2,0	5,5
17	1,0	0,5	0,5	1,0	—	—	3,0	3,0	4,0
18	1,0	—	0,5	1,0	—	—	3,0	3,0	4,5
19	1,0	0,5	0,5	1,0	—	—	4,0	4,0	3,0
20	1,0	—	0,5	1,0	—	—	4,0	4,0	3,5

As misturas foram homogeneizadas, aquecidas em banho-maria em temperaturas diferenciadas (95 °C para os tubos com triton X-100 e 35 °C para triton X-114), deixadas em repouso por 30 minutos e centrifugados a uma força centrífuga relativa de 2300 G durante 10 minutos. As fases ricas em surfactante

foram extraídas, solubilizadas em água deionizada e transferidas para balões volumétricos de 10,00 mL. O molibdênio foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular nos comprimentos de onda de 470 nm para triton X-100 e 490 nm para triton X-114. Os experimentos contendo o Mo foram feitos em duplicata e para cada branco apenas uma medida, perfazendo um total de 30 medidas.

Foram obtidas duas curvas analíticas, uma usando triton X-100 e a outra usando o surfactante triton X-114, ambas nas concentrações de 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹. Ambas as curvas foram feitas a partir da extração do complexo de molibdênio.

2.3.3. Planejamento fatorial 2³

A tabela 3 mostra as variáveis codificadas e as variáveis originais em volume de cada reagente.

Os componentes do planejamento fatorial foram adicionados, um a um, em tubos de ensaio de 50 mL, respeitando as proporções em volume de cada ponto do planejamento experimental. As soluções foram agitadas, deixadas em banho termostatzado à temperatura de 35 °C por 30 minutos e posteriormente centrifugadas por 10 minutos a uma força centrífuga relativa de 2300 G. As fases ricas em surfactante foram transferidas para balões volumétricos de 10,00 mL e solubilizadas em água deionizada gelada. O molibdênio foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular em comprimento de onda de 490 nm. Os experimentos contendo o Mo foram feitos em duplicata e para cada branco apenas uma medida, perfazendo um total de 24 medidas.

Tabela 2.3 Planejamento fatorial 2³.

Ensaio	Variáveis codificadas			Componentes originais					
	x ₁	x ₂	X ₃	NH ₄ SCN	HCl	Hidroxilamina	Mo	Triton X-114	H ₂ O
1	1	1	1	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0	5,8
2	-1	1	1	0,5	1,0	1,0	0,2	1,0	6,3
3	1	-1	1	1,0	0,5	1,0	0,2	1,0	6,3
4	-1	-1	1	0,5	0,5	1,0	0,2	1,0	6,8
5	1	1	-1	1,0	1,0	0,5	0,2	1,0	6,3
6	-1	1	-1	0,5	1,0	0,5	0,2	1,0	6,8
7	1	-1	-1	1,0	0,5	0,5	0,2	1,0	6,8
8	-1	-1	-1	0,5	0,5	0,5	0,2	1,0	7,3

Mo = 100 µg mL⁻¹
X₁ = Tiocianato de amônio
X₂ = Ácido Clorídrico
X₃ = Cloridrato de hidroxilamina conc. 10% (m/v)

Triton X-114 = 1% (m/v)
1 mol L⁻¹
10% (v/v)

2.4. Estudo da influência do Fe (III) e Cr (VI)

2.4.1. Determinação por Absorção Atômica

Neste experimento, a concentração de molibdênio é mantida constante enquanto é aumentada a concentração da espécie interferente. A tabela 4 traz o intervalo de concentração estudado para cada íon interferente.

Tabela 4. Intervalo de concentração utilizada no estudo unifatorial de interferentes.

ENSAIO	[Mo]	[X]	$V_{Mo (100mg mL^{-1})}$	V_x	[X _i]
	-----mg mL ⁻¹ -----		-----mL-----		mg mL ⁻¹
1	0	0	0	0	0,0
2	2	0	1	0	0,0
3	2	2	1	1,0	100,0
4	2	4	1	2,0	100,0
5	2	8	1	4,0	100,0
6	2	12	1	6,0	100,0
7	2	16	1	8,0	100,0
8	2	20	1	10,0	100,0
9	2	40	1	2,0	1000,0
10	2	80	1	4,0	1000,0
11	2	100	1	5,0	1000,0
12	2	120	1	6,0	1000,0
13	2	160	1	8,0	1000,0
14	2	200	1	10,0	1000,0

[Mo] = Concentração Final de molibdênio

[X] = Concentração Final do interferente (Fe (III) ou Cr (VI))

$V_{Mo (100mg mL^{-1})}$ = volume adicionado da solução padrão de molibdênio 100 µg mL⁻¹

V_x = volume adicionado da solução do interferente

[X_i] = Concentração da solução do interferente adicionado na solução

As misturas contendo os interferentes Fe(III) e Cr(VI) foram passadas através de uma coluna preenchida com 10,0 mL de uma resina trocadora catiônica

e recolhidas em um balão volumétrico de 50,0 mL. A coluna foi lavada com água deionizada até completar o volume do balão. Também foram feitas soluções em balões volumétricos de 50,0 mL com misturas de molibdênio e dos interferentes conforme mostrado na tabela 4 sem a passagem destas pela resina trocadora de cátions.

Todas as soluções que foram recolhidas em balões de 50,0 mL e espécies Fe(VI), Cr(III) e Mo(VI) foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

As resinas foram previamente lavadas com HCl 1:1 e posteriormente com água deionizada.

2.4.2. Determinação por Absorção Molecular

Misturas contendo molibdênio e os interferentes, conforme mostrado na tabela 2.4, foram passadas através de uma coluna preenchida com 10 mL de resina trocadora de cátions e recolhidas em um balão de 25,00 mL, a coluna foi lavada com água deionizada preenchendo o volume do balão.

Em tubos de ensaio de 50 mL adicionaram-se, nesta ordem, 20,0 mL do eluato; 3,0 mL de ácido clorídrico 5,0 % (v/v); 1,5 mL de cloridrato de hidroxilamina 10,0 % (m/v); 3,0 mL de tiocianato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 1,0 mL de Triton X-114 10 % (m/v) e 1,5 mL de água deionizada, resultando um volume total de 30,0 mL. Em seguida foram colocadas em banho termostatizado à temperatura de 35 °C por 30 minutos e posteriormente centrifugou-se as misturas por 10 minutos a uma força centrífuga relativa de 2300 G. A fase rica em surfactante foi extraída, transferida para balão volumétrico de 10,0 mL, solubilizada em água deionizada gelada e o molibdênio determinado por espectrofotometria de absorção molecular no comprimento de onda de 490 nm.

2.5. Procedimento para abertura da amostra de Solo

A amostra de solo foi seca ao ar, peneirada a 2 mm e submetida aos seguintes procedimentos de extração.

Em tubos de teflon adicionaram-se 1,0 g de solo, 9 mL de ácido nítrico concentrado, 5 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e 3 mL de ácido fluorídrico e levados ao forno de microondas seguindo o procedimento da tabela 5.

Tabela 5: Condições experimentais de tempo, temperatura e potência, utilizado para a abertura da amostra de solo no forno de microondas.

Etapa	Tempo / min.	Temperatura / °C	Potência / Watt
I	5	180	1000
II	10	180	1000

Obs.: Foi utilizada no final uma ventilação de 10 minutos.

Filtrou-se a solução, em papel de filtro Whatman 42, recolhendo o filtrado em balão volumétrico de 50,00 mL, que posteriormente foi transferido para um frasco de polipropileno.

2.6. Procedimento para extração do molibdênio da amostra de Solo

Alíquotas de 10,0 mL das soluções das amostras de solos foram passadas através da coluna contendo a resina de troca catiônica. Os eluatos foram recolhidos em balões volumétricos de 25,00 mL. Em seguida 20,0 mL destas soluções foram adicionadas em tubos de 50 mL e acrescentados nesta ordem, 3,0 mL de ácido clorídrico 5,0 % (v/v); 1,5 mL de cloridrato de hidroxilamina 10,0 % (m/v); 3,0 mL de tiocianato de amônia 1,0 mol L⁻¹; 1,0 mL de Triton X-114 10 % (m/v) e 1,5 mL de água deionizada, resultando um volume total de 30,0 mL. Os tubos contendo as misturas reacionais foram colocadas em banho à temperatura de 35 °C por 30 minutos. Posteriormente as misturas foram centrifugadas por 10

minutos a uma força centrífuga relativa de 2300 G. A fase rica em surfactante foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, solubilizada em água deionizada gelada e o molibdênio foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular em 490 nm. Os “brancos” foram preparados pelo mesmo procedimento, com a passagem de água deionizada pela resina trocadora catiônica e sendo recolhido em balão volumétrico de 50,00 mL. Os experimentos contendo as amostras de solo foram feitos em triplicata e para cada branco duas medidas, perfazendo um total de 8 medidas. Foram feitas em triplicata cada amostra de solo a determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo das condições para a extração do molibdênio

3.1.1. Agente redutor

Umas das principais características da reação entre o molibdênio e tiocianato é o estado de oxidação do molibdênio que deve estar em V para que ele possa formar um complexo sem carga com o tiocianato, com isto a necessidade de no meio reacional haver a presença de um agente redutor, que possa fazer a redução do molibdênio de VI à V.

A curva analítica para o molibdênio em fase aquosa, (fase pobre em surfactante), foi preparada em água sem a presença do surfactante, pois a quantidade remanescente do agente extrator nesta fase é muito pequena. Para a fase micelar (fase rica em surfactante), o surfactante triton X-100 foi adicionado a uma concentração de 2% (m/v). Neste caso foi considerado que todo o surfactante após a extração estivesse presente somente nesta fase, mas sabe-se que existe um equilíbrio entre a quantidade de surfactante presente na fase aquosa e

micelar, entretanto este equilíbrio encontra-se extremamente deslocado para a fase micelar.

A figura 2 ilustra as curvas analíticas utilizadas na determinação de molibdênio complexado com tiocianato na presença e na ausência de triton X-100. Os resultados mostram que o intervalo de linearidade da curva analítica na ausência do surfactante é maior, 0 a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$, na presença do surfactante a curva perde a linearidade para concentrações de molibdênio acima de 8 $\mu\text{g mL}^{-1}$, onde não se verifica mais a Lei de Lambert-Beer. Por outro lado, a presença do surfactante aumentou a sensibilidade na determinação de molibdênio como pode ser observado pelas inclinações das curvas.

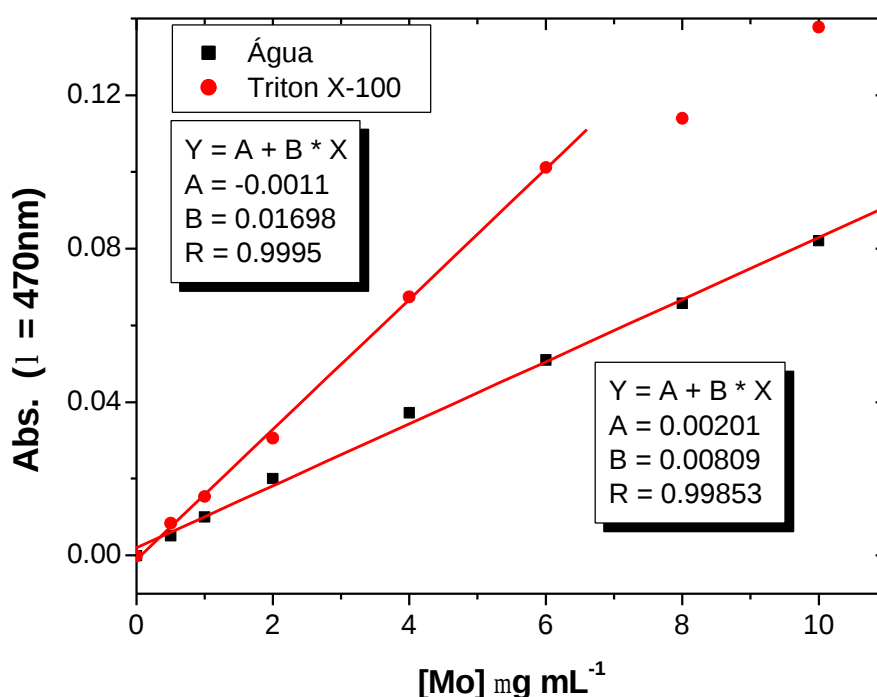


Figura 2. Curvas analíticas para determinação de molibdênio por absorção atômica em: (□) H_2O , (●) Triton X-100.

Na reação com o íon tiocianato, o molibdênio, originariamente como molibdato onde o número de oxidação é +6, deve ser reduzido para o número de oxidação +5, além disso a presença do íon Fe^{3+} causa séria interferência e este

deve ser reduzido a Fe^{2+} . Desta maneira, verifica-se a necessidade da utilização de agentes redutores. Vários agentes redutores têm sido utilizados como cloreto de estanho (II), ácido ascórbico, Cloridato de hidroxilamina, hidrazina, tiourea, zinco em pó, etc. (MARCENKO, 1976). Com o objetivo de escolher um agente redutor que, além de eliminar interferências de outros íons, aumentasse a sensibilidade do método, foram pesquisados o cloreto de hidroxilamina, o ácido ascórbico e o zinco metálico em pó. A tabela 6 mostra os resultados da determinação de molibdênio utilizando cada um dos três agentes redutores acima citados.

Tabela 6: Resultados da determinação de Molibdênio utilizando diferentes agentes redutores.

Redutores	[Mo] _{total}	Média ¹	[Mo] _{FRS}	Média	%Mo _{FRS}	Média
	-----mg mL ⁻¹ -----					
Ácido Ascórbico	5,02		3,95		78,6	
	4,87	4,95 ± 0,077	3,90	3,93 ± 0,027	80,0	78,62 ± 0,70
	4,96		3,93		79,2	
Cloridato de hidroxilamina	5,04		4,34		86,2	
	4,99	5,01 ± 0,024	4,43	4,41 ± 0,06	88,8	87,98 ± 1,54
	5,01		4,46		88,9	
Zinco em pó	4,99		4,36		87,4	
	4,98	5,01 ± 0,051	4,49	4,47 ± 0,098	90,1	89,10 ± 1,45
	5,07		4,64		89,7	

¹ Concentração esperada de molibdênio de 5 µg mL⁻¹

[Mo]_{total} Concentração total de molibdênio encontrado na extração

[Mo]_{FRS} Concentração de molibdênio encontrada na fase rica do surfactante

Os resultados mostraram que os agentes redutores cloridrato de hidroxilamina e o zinco em pó produzem o mesmo efeito no rendimento da extração, visto não haver diferença entre as médias pelo teste t de Student a $\alpha = 0,05$, já as outras duas comparações mostram que há diferença estatística entre as médias como é mostrado na tabela 7. (MONTGOMERY,).

Tabela 7. Análise estatística pelo teste t de Student a $\alpha = 0,05$, das porcentagem de extração do molibdênio utilizando os diferentes agentes redutores.

Comparando as médias.	Graus de Liberdade.	Soma de Quadrados.	$t_{\text{calculado}}$	t_{tabelado}
Ac. Ascórbico / Cl. de hidroxilamina	4	0,954448	10,8938	2,776
Ac. Ascórbico / Zinco em pó	4	0,863275	117,451	
Cl. de hidroxilamina / Zinco em pó	4	1,491874	1,12704	

A solução de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/v) apresentou as melhores condições para a determinação do molibdênio. O zinco em pó, além de reagir com o íon molibdato, reage também com o íon H_3O^+ , podendo ser todo consumido por este íon, acarretando o problema da reoxidação do Fe^{3+} que é um interferente potencial. O cloridrato de hidroxilamina não é oxidado pelo íon H_3O^+ , e neste caso, permanece na solução durante todo o processo.

Não foi possível avaliar a eficiência da extração do molibdênio utilizando o surfactante Triton X-114, devido a temperatura ponto nuvem do triton X-114 ser muito baixo em torno de 25 °C, com isto não foi possível quantificar o molibdênio presente neste meio, pois a fase rica em surfactante causou entupimento no nebulizador do espectrofotômetro de absorção atômica. Somente foi possível quantificar o molibdênio extraído pelo surfactante triton X-100, obtendo-se uma eficiência de 87,98% conforme é mostrado na tabela 6.

3.1.2. Concentrações dos extratores triton X-100 e triton X-114

O fator mais importante no método de extração por surfactantes é a temperatura em que ocorre o fenômeno de separação de fases. Esta temperatura é dependente da concentração do surfactante empregado na extração. Ela pode ser alterada também pela presença de outros surfactantes, sais, ácidos ou bases,

e/ou aditivos orgânicos, estes últimos podendo causar alterações drásticas (QUINA E HINZE, 1999).

As temperaturas em que ocorre a separação das fases para a maioria dos surfactantes já são bem conhecidas na literatura (HINZE e PRAMAURO, 1993). Foi com base neste conhecimento prévio, que o Triton X-100 e X-114 foram os surfatantes escolhidos para o estudo da extração do molibdênio em amostras de solo.

A determinação de molibdênio é baseada na propriedade desta espécie formar complexos, e o complexo formado então submetido à análise espectrofotométrica na região do espectro eletromagnético que abrange o ultravioleta e o visível. O tiocianato é um dos agentes complexantes mais usado para este fim, uma vez que o método é muito sensível, simples e o reagente apresenta um custo baixo. A reação do tiocianato com o Mo(V) produz um complexo de coloração alaranjado, solúvel em meio aquoso e em soluções dos surfactantes triton X-100 e X-114. Apresentam espectro na região da luz visível com uma absorção máxima em 470 nm na presença do triton X-100 e 490 nm na presença do triton X-114 (figura 3).

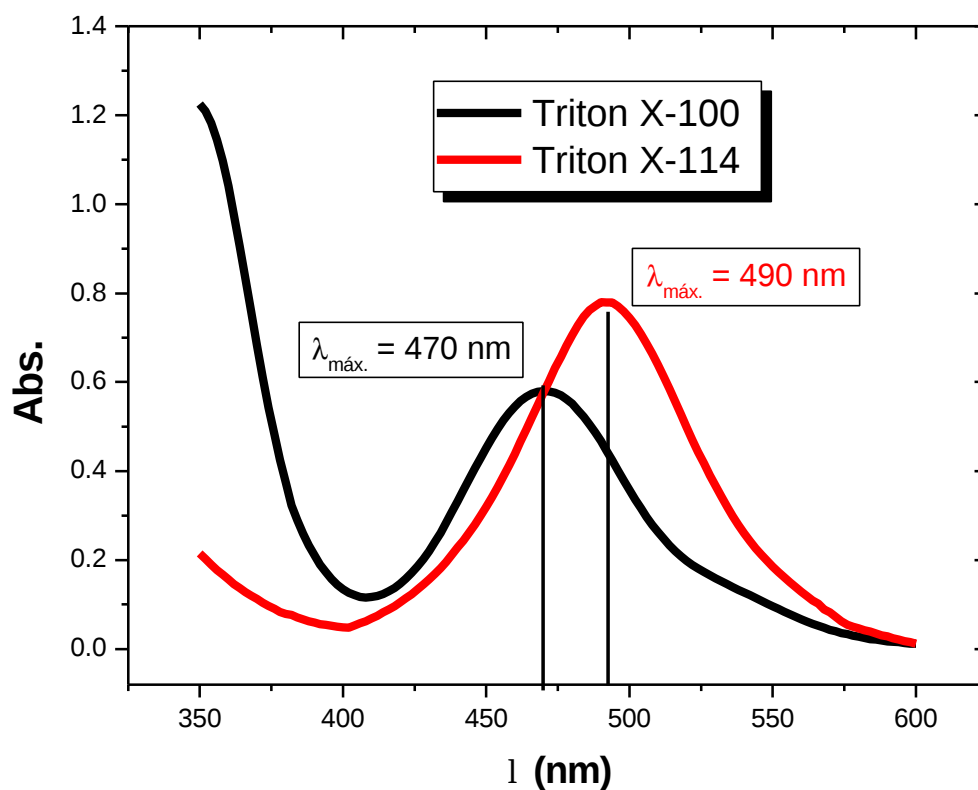


Figura 3 - Espectro de absorção do complexo Mo-SCN, usando cela de 1 cm ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de molibdênio), nos surfactante triton X-100 (1 g/100 mL) e X-114 (1 g/100 mL).

A separação física das fases no processo de extração é facilitada pela diferença de densidade entre a fase aquosa (fase pobre em surfactante) e a fase micelar (fase rica em surfactante). Esta separação, porém, é muito lenta, sendo necessárias mais de uma hora para se obter as duas fases completamente separadas. Este longo período de tempo pode ser reduzido acelerando a decantação da fase micelar por centrifugação. FRANKIEWICH e HINZE (1994) estudaram os efeitos da centrifugação em diversos parâmetros como a percentagem de extração, o coeficiente de distribuição e o volume das fases formadas de soluções de éter monoocetil poli(oxietileno) e observaram que não há um efeito significativo nestes parâmetros.

Observou-se que o processo de separação das fases é reversível e sob resfriamento, obtém-se novamente uma única fase. Após a separação, é necessário solubilizar novamente a fase micelar, o que foi feito pela utilização de água gelada principalmente para o surfactante triton X-114, pois este apresenta uma temperatura de separação de fases de 25 °C. A temperatura do meio ficando muito abaixo desta temperatura, irá favorecer a solubilização do triton X-114. Foi observado que na utilização de água destilada à temperatura ambiente na solubilização do triton X-114 após a separação das fases, a solução ficava turva e não se solubilizava completamente, daí a necessidade da água gelada.

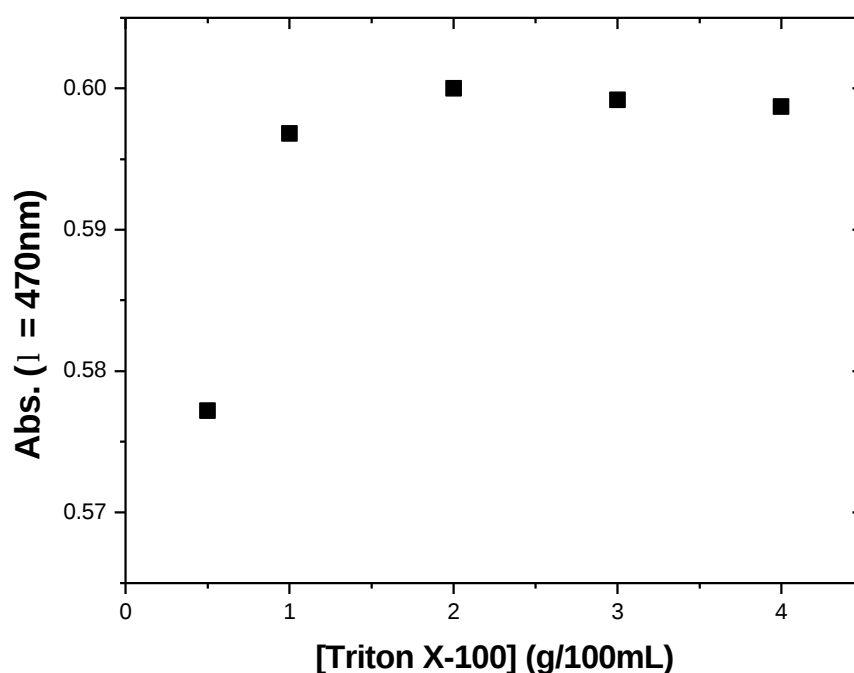


Figura 4. - Absorção do complexo Mo-SCN, corrigido do branco, usando cela de 1 cm ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de molibdênio), em diferentes concentrações do surfactante triton X-100.

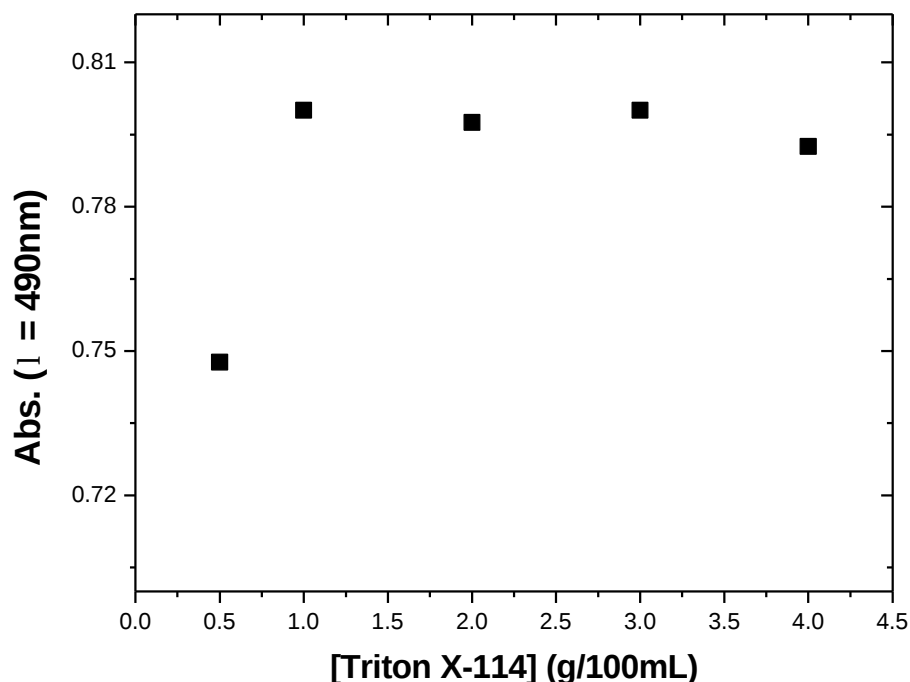


Figura 5. - Absorção do complexo Mo-SCN, corrigido do branco, usando cela de 1 cm ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de molibdênio), em diferentes concentrações do surfactante triton X-114.

A figura 4 e 5 mostram o efeito de diferentes concentrações dos surfactantes Triton X-100 e Triton X-114 na absorção do complexo $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ (ONISH, 1989). Na presença do Triton X-100 o complexo apresentou maior absorção para concentrações acima de 2% (m/v) deste surfactante, o mesmo ocorrendo com o surfactante Triton X-114 para concentrações acima de 1% (m/v). Foram escolhidas as menores concentrações dos surfactantes dentre as que apresentaram maior absorção do complexo, no intuito de se economizar reagente, nos procedimentos posteriores. Logo, a concentração utilizada para o triton X-100 foi de 2% (m/v) e para o triton X-114 foi de 1% (m/v), nas extrações do complexo de molibdênio.

A figura 6 ilustra as curvas analíticas utilizadas na determinação de molibdênio na presença dos surfactante Triton X-100 e X-114. Estas curvas foram obtidas a partir da extração de padrões de molibdênio complexado com tiocianato,

nas concentrações de molibdênio de 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ e foram quantificadas por absorção molecular.

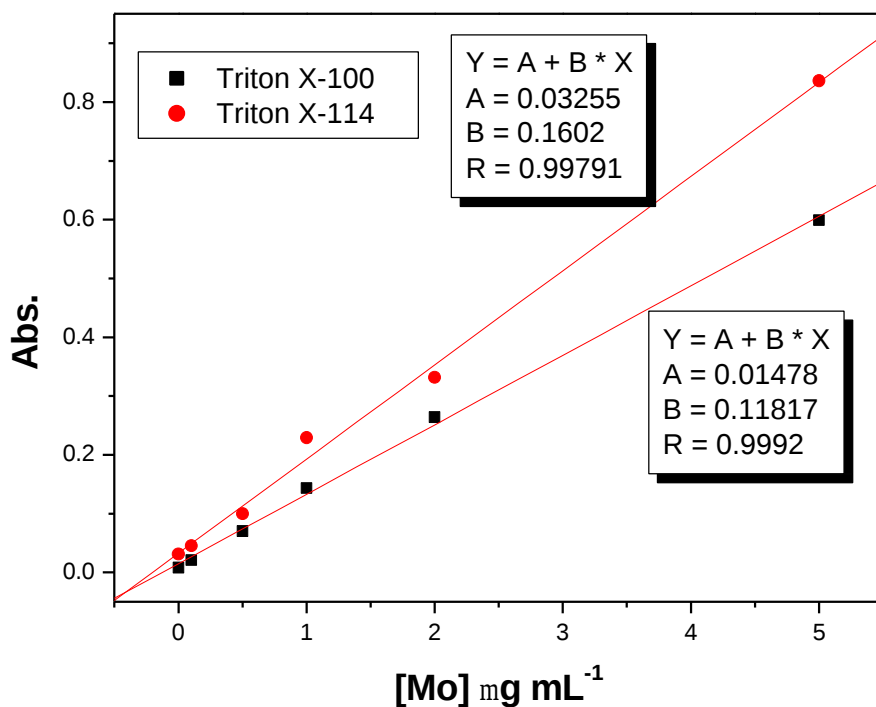


Figura 6. Curvas analíticas para determinação de molibdênio complexado em: (■) Triton X-100 no $\lambda_{\text{máx.}} = 470$ nm e (●) Triton X-114 no $\lambda_{\text{máx.}} = 490$ nm.

Na figura 6 pode-se observar que a inclinação da curva analítica para a extração do complexo Mo(SCN)₅ utilizando o triton X-114 foi relativamente maior, sugerindo que este surfactante extrai mais molibdênio, ou o complexo apresenta maior coeficiente de absorvidade neste meio.

Foi observado ainda que na extração do molibdênio utilizando-se o Triton X-100 ocorre o inconveniente da formação de HCN no meio, comprovado pelo ensaio do azul-da-prússia (VOGEL, 1981), o mesmo não se verificou quando

utilizado o Triton X-114. Isto pode ser causado pelo procedimento utilizado na extração do molibdênio com Triton X-100, que necessita de um aquecimento a uma temperatura muito maior do que no procedimento usando o Triton X-114. A temperatura relativamente alta e a presença da hidroxilamina fizeram com que ocorresse a redução do íon tiocianato (SCN^-) originando o íon cianeto (CN^-) que, em meio ácido, gera o HCN que é um gás extremamente tóxico. O triton X-114 foi o surfactante escolhido para os estudos posteriores, pois além de aumentar o sinal de absorvância, ele não libera ácido cianídrico e também por apresentar ponto de separação de fases ser bem inferior que o triton X-100.

3.1.3. Planejamento fatorial 2^3

Neste planejamento, a resposta estudada foi a intensidade de absorvância, obtida em 490 nm. O interesse de se otimizar os níveis dos reagentes tiocianato de amônio (variável x_1), ácido clorídrico (variável x_2) e cloridrato de hidroxilamina (variável x_3) é buscar um aumento na resposta, visto que um aumento no valor da absorvância significa maior sensibilidade do método. Na análise dos dados de um experimento combinado, devemos observar se a mudança nos níveis das variáveis afeta a resposta, como esta mudança influencia e se existem interações entre as variáveis, ou seja, entre os reagentes.

Na tabela 8 estão dispostos os resultados, em duplicata, obtidos de acordo com os ensaios do planejamento fatorial completo 2^3 . Os valores na tabela 8 são resultantes da diferença (ΔA) entre absorvância devido à formação do complexo Mo – SCN e do branco de reagentes. Pode-se observar que as melhores respostas são obtidas quando o cloreto de amônio e o cloridrato de hidroxilamina são utilizados em seus níveis mais altos e o ácido clorídrico em seu nível mais baixo. Para verificar a validade desta observação deve-se fazer um tratamento estatístico dos dados, calculando os efeitos principais das variáveis e seus efeitos de interação. A Tabela 9 mostra a análise estatística dos efeitos principais e de interação. Os efeitos principais das variáveis x_1 e x_3 , que estão

representando os reagentes NH_4SCN e $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$, indicam que quando as concentrações destes reagentes são aumentadas, dentro dos limites estudados, causa um aumento na resposta. Já a variável x2, que representa o reagente HCl, mostra que quando a concentração deste reagente é aumentada, nos limites estudados, há um decréscimo no valor da resposta.

Tabela 8. Valores das respostas de $\Delta\text{Abs.}$, em duplicata, para cada ponto do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	Variáveis codificadas			D $\Delta\text{Abs.}$ ($l = 490 \text{ nm}$)
	x1 (NH_4SCN)	x2 (HCl)	x3 (Cloridrato de Hidroxilamina)	
1	+	+	+	0,252 0,250 0,225
2	-	+	+	0,250 0,301 0,301
3	+	-	+	0,240 0,243 0,215
4	-	-	+	0,214 0,225 0,221
5	+	+	-	0,269 0,266 0,178
6	-	+	-	0,175
7	+	-	-	
8	-	-	-	

Tabela 9. Análise estatística dos efeitos principais e de interação.

Fator	Efeitos	Erro	Teste t
Média	0,239	0,003	88,445
x1	0,039	0,005	7,191
x2	-0,015	0,005	-2,798
x3	0,037	0,005	6,914
x1x2	-0,036	0,005	-6,729
x1x3	-0,002	0,005	-0,439
x2x3	-0,012	0,005	-2,197
x1x2x3	0,013	0,005	2,675

$$t_{\text{tab}} = t_{0,05; 8} = 2,306$$

O efeito de interação de segunda ordem x1x2 mostra que a resposta produzida pela variação da concentração do NH_4SCN é maior quando o HCl entra com concentrações menores, ou seja, em concentrações mais altas de HCl o efeito do NH_4SCN diminui. As interações x1x3 e x2x3 não foram significativas a um nível de probabilidade de 95 % e o valor calculado para os efeitos podem ser devidos a erros aleatórios. A interação de terceira ordem x1x2x3 foi positiva, talvez por influência do NH_4SCN e do $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$ que promovem, individualmente e por interação um aumento na resposta, entretanto o valor do efeito é baixo, próximo do limite significativo. Este fato pode mostrar a influência do HCl fazendo com que o efeito de interação de terceira ordem seja menor, embora significativo.

De acordo com este estudo pode-se sugerir concentrações de 0,1 mol L⁻¹, 0,5 % e 1 % para NH_4SCN , HCl e $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$, respectivamente.

3.2. Estudo da influência do Fe (III) e Cr (VI)

Segundo conceituação da IUPAC, (DEN BOEF & HULANICKI, 1983), seletividade é uma característica qualitativa que indica o grau ou extensão em que

outras substâncias interferem na determinação de uma espécie por um dado procedimento. Um interferente é usualmente definido como um agente químico que causa um erro sistemático na determinação da espécie desejada e a magnitude da interferência poderia ser estabelecida em termos do desvio padrão. Segundo a “Committee on Environmental Improvement” (1980), uma variação de 6% na intensidade da absorvância de uma solução da espécie de interesse indica que houve interferência.

O estabelecimento de uma faixa de concentração dos interferentes no estudo unifatorial baseou-se no fato de algumas espécies estudadas apresentarem efeito de interferência significativa a partir de determinadas concentrações. CUELBAS (1994), trabalhando na determinação de molibdênio complexado com tiocianato em aço, observou que para concentrações de molibdênio de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ ocorria interferência na determinação direta do mesmo pelos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, a partir de concentrações 100 vezes maiores que a do molibdênio. SOYLAK et al. (1996) observaram que os interferentes mais sérios na determinação do molibdênio foram o W(VI), Cr(III) e Fe(III) e sugeriram que a interferência por estes íons poderiam ser causada pela formação de complexos destes íons com o tiocianato.

3.2.1. Determinação por Absorção Atômica

A determinação feita por espectrofotometria de absorção atômica teve como objetivo verificar a eficiência da resina de troca catiônica *Ionenaustauscher I* na retenção do interferente Fe^{3+} . O procedimento foi realizado com a passagem de misturas padrões de molibdênio/ferro e molibdênio/cromo através da resina em que as concentrações de Fe^{3+} e Cr^{3+} chegavam a 100 vezes à do molibdênio.

As resinas foram lavadas com HCl 1:1, para que íons que estivessem ligados mais fortemente a resina fossem trocados pelo íon H_3O^+ . Apesar do íon H_3O^+ ligar-se fracamente a resina, a elevada concentração deste íon garantiu que todos os sítios negativos da resina ficassem preenchidos pelo íon H_3O^+

(COLLINS, 1990). E finalmente para que a resina não ficasse muito ácida foi lavada varias vezes com água destilada.

Os valores mostrados na Tabela 10 demonstram que na leitura por absorção atômica das soluções que não passaram pela resina, as concentrações dos íons molibdênio(VI), ferro(III) e cromo(VI) estiveram bem próximos do esperado. Na tabela 10 também se pode observar que o único metal que é retido completamente na resina é o ferro, mesmo quando este se encontrava a uma concentração de 100 vezes maior em relação ao molibdênio. A explicação para que o molibdênio e o cromo não serem retidos na resina, é que eles estão na forma de ânions. O molibdênio está na forma do íon molibdato (MoO_4^{2-}) e o cromo na forma do íon cromato (CrO_4^{2-}). Sabendo-se que a resina é carregada por sítios negativos, somente íons com cargas positivas serão retidos.

Outro fato que pode ser constatado é que nenhum dos íons estudados interferiu no sinal do molibdênio, tanto nos estudos em que as misturas dos padrões foram passadas na coluna como naqueles em que tais misturas não passaram pela resina. Nas determinações feitas por absorção atômica, estes íons não apresentam interferência na determinação de molibdênio, visto que são usadas lâmpadas específicas para cada elemento.

Com este estudo comprova-se a viabilidade da utilização da resina de troca catiônica para eliminação de interferentes catiônicos, principalmente Fe^{3+} , que é um sério interferente devido a sua reação com o tiocianto.

Tabela 10. Valores das concentrações encontradas de padrões de molibdênio, ferro e cromo, tratados e não tratados pela resina, e suas concentrações esperadas.

ENSAIO	Concentração Encontrada				Esperada	
	[Mo] ^a	[Cr]	[Mo] ^b	[Fe]	[Cr]	[Fe]
-----mg mL ⁻¹ -----						
1 ^c	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0
2 ^c	1,98	0,0	2,02	0,0	0	0
3 ^c	1,97	2,01	1,99	2,053	2	2
4 ^c	1,95	4,02	1,95	0,0	4	4
5 ^c	1,98	8,08	2,02	7,70 ^e	8	8
6 ^c	2,00	11,86	2,03	11,90 ^e	12	12
7 ^c	1,99	15,98 ^d	1,97	15,30 ^e	16	16
8 ^c	1,99	19,46 ^d	1,99	20,22 ^e	20	20
9 ^c	2,03	38,93 ^d	2,00	40,97 ^e	40	40
10 ^c	2,04	78,85 ^d	2,01	78,58 ^e	80	80
11 ^c	2,02	102,20 ^d	2,02	99,52 ^e	100	100
12 ^c	2,00	121,36 ^d	2,20	121,04 ^e	120	120
13 ^c	1,99	162,19 ^d	1,98	159,01 ^e	160	160
14 ^c	1,98	200,29 ^d	1,98	200,67 ^e	200	200
R 01 ^d	0	0	0	0	0	0
R 02 ^d	1,99	0	2,03	0	0	0
R 03 ^d	1,96	2,01	1,98	0	2	0
R 04 ^d	2,08	4,12	2,03	0	4	0
R 05 ^d	2,02	8,01	2,04	0	8	0
R 06 ^d	2,00	11,91	2,07	0	12	0
R 07 ^d	2,00	16,13 ^e	2,00	0	16	0
R 08 ^d	1,98	21,00 ^e	1,93	0	20	0
R 09 ^d	1,99	40,75 ^e	2,09	0	40	0
R 10 ^d	1,99	81,53 ^e	2,05	0	80	0
R 11 ^d	1,94	101,96 ^e	1,99	0	100	0
R 12 ^d	2,03	119,87 ^e	2,01	0,0061	120	0
R 13 ^d	2,04	163,05 ^e	2,09	0	160	0
R 14 ^d	2,07	200,29 ^e	1,95	0	200	0

^a Molibdênio misturado com cromo e com uma concentração esperada de 2 µg mL⁻¹

^b Molibdênio misturado com ferro e com uma concentração esperada de 2 µg mL⁻¹

^c Padrões que foram lidos diretamente em absorção atômica.

^d Padrões com passagem pela a resina trocadora catiônica *Ionenaustauscher I*

^e Padrões que foram diluídos antes da leitura por absorção atômica para que ficassem dentro do intervalo das curvas analíticas.

3.2.2. Determinação por Absorção Molecular

Foi necessária a construção de uma curva analítica em que os padrões de molibdênio fossem tratados pela resina trocadora catiônica, para que pudesse ser observado se o molibdênio ficaria retido na resina ou se esta curva analítica ficaria bastante diferente da feita sem o tratamento dos padrões de molibdênio pela resina. A Figura 7 mostra curvas analíticas para o molibdênio na faixa de 0 a 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, na Figura 7(A), a curva foi obtida com os padrões de molibdênio tratados pela resina trocadora catiônica e na Figura 7(B), a curva foi obtida sem a passagem dos padrões pela resina. Posteriormente, o molibdênio foi complexado, extraído pelo surfactante triton X-114 e determinado por absorção molecular no comprimento de onda de 490 nm. Ambas as curvas foram feitas pela extração do complexo de molibdênio pelo surfactante triton X-114.

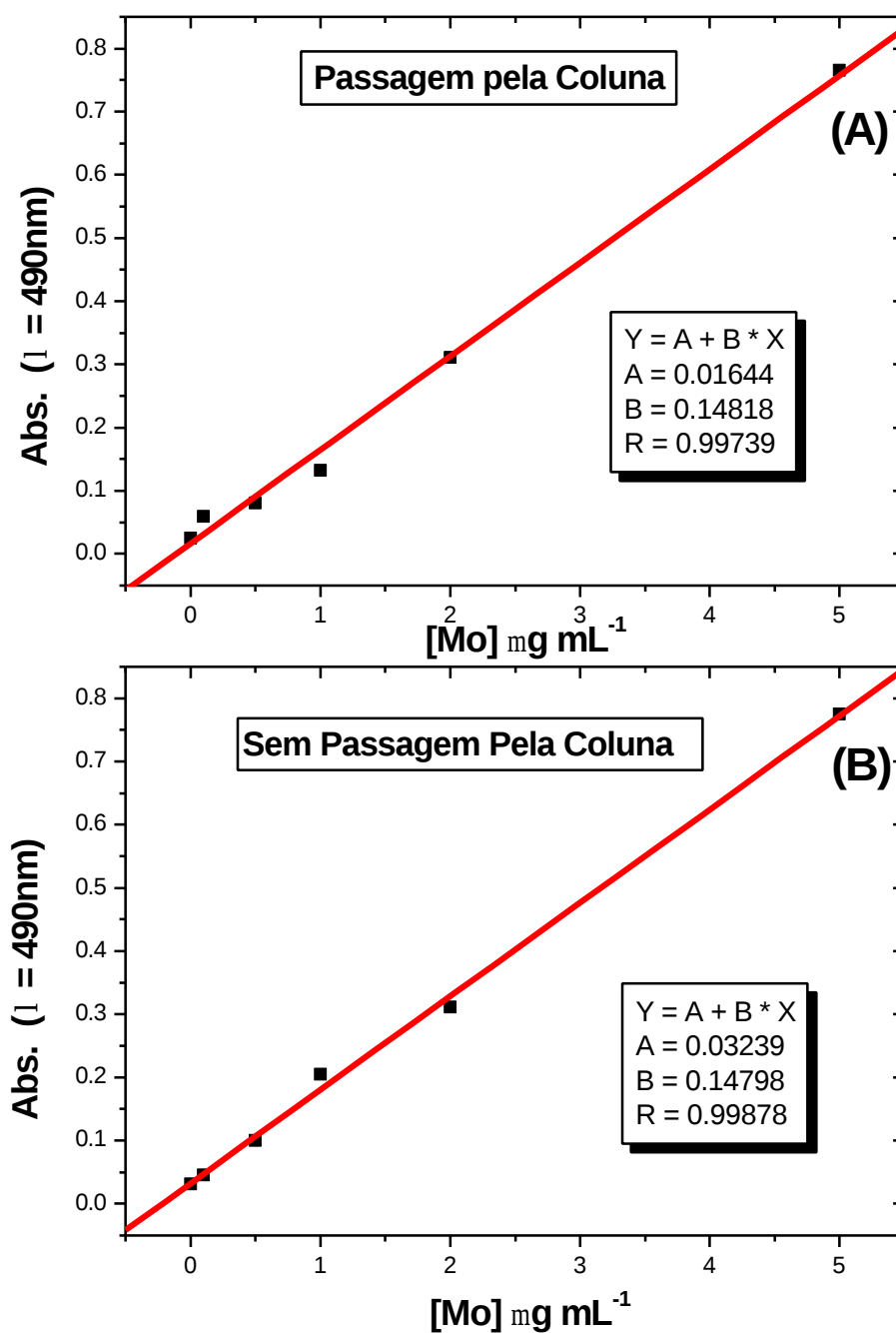


Figura 7. Curvas analíticas de molibdênio preparadas a partir da extração de molibdênio complexado com tiocianato e extraído pelo surfactante Triton X-114. (A) O molibdênio passou pela resina e (B) O molibdênio não passou pela resina.

Os resultados (figura 7) mostram que em ambos os procedimentos, as curvas analíticas para o molibdênio não apresentaram diferença significativa em relação à linearidade.

Os resultados da tabela 11 mostram as concentrações de molibdênio encontradas nas misturas molibdênio/ferro(III) e molibdênio/cromo(VI), com determinações diretas do complexo de molibdênio-tiocianato e também com a determinação em que as misturas foram passadas pela resina antes de sua complexação e determinação por absorção molecular.

Observando os Fatores de Interferências indicados na Tabela 11, podemos dizer que o crômio e o ferro quando são tratados pela resina não interferem na determinação direta quando suas concentrações são 100 vezes a do molibdênio. Como o meio de determinação é muito redutor, o crômio passa ao estado de oxidação +3. Já no caso do ferro quando não é feito o tratamento com a resina, ocorre a interferência devido à formação dos complexos avermelhados de Fe (III) com tiocianato

Tabela 11. Valores das concentrações de padrões de molibdênio nas misturas molibdênio/ferro(III) e molibdênio/cromo(VI), com e sem tratamento na resina, determinadas por absorção molecular.

Concentração de Mo ¹ em µg.mL ⁻¹								
Íon	Resina	1	2	3	4	5	6	7
Fe ³⁺	Não ³	0,00	1,93	2,35	5,3	--- ²	--- ²	--- ²
	Sim ⁴	0,002	1,90	2,01	1,93	2,07	2,05	2,01
Cr ⁶⁺	Não	0,00	2,01	2,03	2,06	2,03	1,95	1,98
	Sim	0,002	1,95	2,06	2,01	1,97	1,98	1,99
Concentração de Mo em µg.mL ⁻¹								
	Resina	8	9	10	11	12	13	14
Fe ³⁺	Não	--- ²	--- ²	--- ²	--- ²	--- ²	--- ²	--- ²
	Sim	2,07	2,03	1,95	1,88	2,05	2,01	1,93
Cr ⁶⁺	Não	1,97	1,95	1,98	2,02	1,99	1,9	1,99
	Sim	1,95	2,02	2,00	1,97	1,99	2,03	1,99

¹ Concentração de molibdênio esperada de 2 µg mL⁻¹

² As soluções não tiveram como ser lidas em absorção molecular, pois ultrapassaram a escala máxima.

³ Os padrões foram determinados diretamente sem a passagem pela resina

⁴ Os padrões foram determinados depois de passarem pela resina.

De acordo com o esperado para as determinações de molibdênio, não aconteceu interferência dos íons ferro, quando os padrões foram passados na resina trocadora catiônica, pois os íons Fe³⁺ foram totalmente retidos na coluna. O mesmo não ocorrendo com as misturas que não foram preparadas pela a resina, pois o Fe³⁺ forma um complexo vermelho com o tiocianato, que apresenta uma banda de absorção que sobrepõe a banda apresentada pelo complexo Mo:SCN. Para concentrações de Fe³⁺ acima de 8 µg.mL⁻¹, ou seja, maiores do que quatro vezes a concentração do molibdênio, não foi possível a leitura de absorção molecular, pois formaram soluções muito avermelhada. Nos ensaios 3 e 4, as

concentrações de molibdênio estão acima do esperado devido a inclusão do complexo Fe:SCN. Foi observado que o cromo não apresentou interferência na determinação de molibdênio dentro da faixa estudada, sendo o desvio em torno da média devido a erros aleatórios.

3.3. Determinação de molibdênio nas amostra de Solos

Na tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos nas extrações de Mo em um latossolo vermelho escuro e em um latossolo vermelho amarelo utilizando o surfactante Triton X-114, com a determinação do molibdênio pelo método do tiocianato.

Tabela 3.7. Resultados da determinação de Mo das extrações em latossolo vermelho escuro e um latossolo vermelho amarelo utilizando o surfactante Triton X-114.

Solo	Concentração de Mo $\mu\text{g g}^{-1}$				
	1	2	3	Média	AAS
latossolo vermelho escuro	3,29	3,35	3,24	$3,29 \pm 0,055$	$3,42 \pm 0,04$
latossolo vermelho amarelo	0,12	0,0	0,04	$0,0533 \pm 0,0611$	0,00

Os resultados mostraram que o método é bastante preciso, pois o teor de molibdênio determinado pelo método proposto se aproximou do encontrado por absorção atômica. Somente o latossolo vermelho escuro contém o molibdênio em uma concentração de $3,29 \pm 0,055 \mu\text{g}$ por grama de solo. Este método tornou-se menos trabalhoso uma vez que não ser necessário utilização da extração com solventes orgânicos.

Devido a grande necessidade na utilização de surfactantes nas extrações, estes que são biodegradáveis, para que possam substituir os solventes orgânicos, que são compostos altamente tóxicos, vale ressaltar que a extração ponto nuvem também é bastante usada para pré-concentrações, apesar de na metodologia proposta neste trabalho não ter feito nenhuma concentração do molibdênio.

4. CONCLUSÕES

O método proposto para extração de molibdênio com o surfactante Triton X-114 e posterior determinação espectrofotométrica, proporcionou melhores resultados, uma vez que, o extrator além de aumentar a sensibilidade da determinação tornou menos trabalhoso o procedimento não sendo necessário a utilização de solventes orgânicos, que podem ser cancerígenos e muito agressivos ao meio ambiente. Outro fator de grande importância em relação ao triton X-114 é que a separação de fases, em uma solução contendo este surfactante, ocorreu a uma temperatura bem inferior do que em soluções contendo o Triton X-100.

Outra vantagem de se utilizar um surfactante na extração está na relação custo/benefício, pois por trabalhar em concentrações muito baixa ele acaba tendo um custo muito mais baixo do que na extração utilizando-se solventes orgânicos.

O planejamento fatorial 2^3 possibilitou a otimização das condições experimentais em relação as concentrações dos reagentes NH_4SCN , H_3NOCl e HCl , além de fornecer informações a respeito da influência recíproca entre eles, por meio do estudo da interação entre as variáveis estudadas.

O estudo da seletividade do método mostrou que o íon Cr^{6+} não apresentou interferência na faixa de concentração estudada, mas comprovou-se

que o íon Fe^{3+} é um sério interferente, pois reage com o íon SCN^- formando um complexo vermelho. No entanto, esta interferência pode ser eliminada com o uso de uma resina trocadora catiônica *Ionenaustauscher I*, que neste trabalho mostrou-se bastante eficiente na eliminação do interferente Fe^{3+} .

Este estudo permitiu sugerir uma metodologia otimizada para extração e determinação do molibdênio que pode ser resumida no seguinte procedimento:

- (i) Utiliza-se a mistura ácida de 9 mL de ácido nítrico 65% (v/v) (HNO_3), 5 mL de ácido clorídrico 37% (v/v) (HCl) e 3 mL de ácido fluorídrico 40% (v/v) (HF) para uma massa de 1,0 g de solo, e posteriormente a mistura é levada ao forno de microondas. Então, se procede à filtração da suspensão em papel de filtro Whatman 42 e o filtrado recolhido em balão volumétrico de 50,00 mL.
- (ii) Na determinação, passar 10,0 mL do extrato de solo numa coluna preenchida com a resina *Ionenaustauscher I* e recolher o eluato em um balão volumétrico de 25,00 mL. Em seguida transfere-se 20,0 mL desta solução para um tubo de 50,0 mL e acrescenta nesta ordem, 3,0 mL de ácido clorídrico 5,0 % (v/v); 1,5 mL de cloridrato de hidroxilamina 10,0 % (m/v); 3,0 mL de tiocianato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 1,0 mL de Triton X-114 10 % (m/v) e 1,5 mL de água deionizada, resultando um volume total de 30,0 mL. Colocam o tubo num banho à temperatura de 35°C por 90 minutos. Posteriormente centrifugar a mistura por 10 minutos a uma força centrífuga relativa de 2300 G. Separe as duas fases e transfira a fase rica em surfactante (fase inferior) para um balão volumétrico de 10,00 mL, solubilizado-a em água deionizada gelada, então proceder a leitura das absorvâncias no comprimento de onda igual a 490 nm. Os “brancos” são preparados pelo mesmo procedimento, com a passagem de água deionizada pela resina trocadora catiônica e sendo recolhido em balão volumétrico de 50,00 mL.
- (iii) As curvas analíticas são feitas nas concentrações de molibdênio de 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. As curvas analíticas são feitas pelo mesmo procedimento utilizado nas amostras.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

¹<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e04200.html>, acessada em dezembro de 2004.

²<http://feiradeciencias.com/tabelaperiodica/en/mo.htm>, acessada em dezembro de 2004.

ACS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL IMPROVEMENT, Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry, **Analytical Chemistry**, 52: 2242-2249, 1980.

AGRI-FAX. "Mineral for Plants, Animals and Man". Alberta, agriculture, food and rural development, Agendex 531 – 3, November 1998.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ed. Campinas: UNICAMP, 401p, 2002.

BEJAN, D.. "Kinetic-catalytic-spectrophotometric Determination of Low Concentrations of Molybdenum in White Wines". **Analytical Chemistry Acta**, 390: 255-259, 1999.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. E HUNTER, J. S.; **Statistics for experimenters: An Introduction to Design**. Data Analysis and Model Building, John Wile & Sons, New York, 1978.

BRADFELD, E. G.; STICKLAND, J. F.. "The determination of molybdenum in plants by an automated catalytic method". **Analyst**, 100: 1-6, 1975.

BREMMAN, M. C.; SVEHLA, G.. "Flow injection determination of boron, copper, molybdenum, tungsten and zinc in organic matrices with direct current plasma optical emission spectrometry". Fresenius **Journal of Analytical Chemistry**. 335: 893-899, 1989.

BURMAYER, S.J.N.; STIEFEL, E. I. "Molybdenum Enzymes, Cofactors, and Model Systems". **Journal Chemistry**. Ed. 62: 943-953, 1985.

CALETKA, R.; KRIVAN, V.. "Extraction of molybdenum and tungsten with various reagents". Fresenius' **Journal of Analytical Chemistry**. 1989, 332: 866-873.

CANFRANC, E.; ABARCA, A.; SIERRA, I. and MARIA, M. L.. "Determination of Iron and Molybdenum in a Dietetic Preparation by Flame AAS After Dry Ashing". **Pharmaceutical Biomedical Anal.**, 25: 103-108, 2001.

CHIKHALICAR, S.; PATEL, K. S.. "Field Determination of Molybdenum in Soils". Fresenius j. **Analytical Chemistry**. 357: 355-357, 1997.

CUELBAS, C. J. **Uso de misturas de solventes para a determinação de molibdênio com tiociantao: estudo das condições de extração líquido-líquido por Fase Única no sistema água-etanol-cloroformio com a-benzoinoxima**. Campinas, 1994, 113p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, 1995.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4ª ed. Campinas: Editora da Unicamp,. 279p, 1990.

DAVIES, B. E.. "Deficiencies and Toxicities of Trace Elements Micronutrients in Tropical Soils: Limitations of Knowledge and Future Research Needs". **Environmental Toxicology Chemistry**. 16: 75-83, 1997.

DEN BOEF, G.; HULANICKI, A. Recommendations for the usage of selective, selective and related terms in analytical chemistry. **Pure Appl Chemistry**. 55: 553, 1983.

de SILVA, M. E. M.. "A selective method for the determination of molybdenum using toluene-3,4-dithiol". **Analyst** .100: 517-521, 1975.

DI, J.; TU, Y.. "Spectrophotometric Determination of Molybdenum Base don Charge Transfer Complex in PVA Medium". **Talanta**, 55: 783-787, 2001.

DONALDSON, E. M.. "Determination of molybdenum in ores, iron and steel by atomic-absorption spectrophotometry after separation or further xanthate extraction". **Talanta**. 27: 79-84, 1980.

EIRAS, S. P. **Determinação Catalítica de Molibdênio em Plantas, Usando Análise em Fluxo Contínuo Monossegmentado com Detecção Espectrofotométrica**. Campinas: IQ-UNICAMP, 126p. Dissertação (Doutorado em Química) 1991.

FRÖSCHL, B. STANGL, G. NIESSNER, R. combination of micellar extraction and GC-ECD for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water. Fresenius **Journal of Analytical Chemistry**, 357: 743-746, 1997.

FUGE, R.. "Na Automated Method for the Determination of Molybdenum in Geological and Biological Samples". **Analyst**, 95: 171-176, 1970

GUPTA, U. C.; LIPSETT, J.. "Molybdenum in Soils, Plant and Animals". **Advanced Agronomy**, 34: 73-115, 1981.

HADDAD, P. R.; ALEXANDER, P. W.; SMYTHE, L. E.. "Spectrophotometric and fluorometric determination of traces of molybdenum in soils and plants". **Talanta**. 22: 61-69. 1975.

HANSON, C.; **Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction**, Ed. Pergamon Press: Oxford, p. 1-92, 1971.

HARVEY, D.. "**Modern Analytical Chemistry**". Mac Graw Hill, 2000, USA.

HINZE, W. L.; PRAMAURO, E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. **Critical Reviews in analytical Chemistry**, v.24, n.2, p. 133-177, 1993.

HOENES, H. J.; STONE, K. G.. "Analytical chemistry of α -benzoinoxime complexes of molybdenum, tungsten and vanadium". **Talanta**. 4: 250-263, 1960.

HSIEH, A.; ONG, T.. "Trace Determination of Molybdenum Using a Catalytic Current in Differential-Pulse Polarography". **Analytical Chemistry Acta**, 256: 237-241, 1992.

INAM, R.; SOMER, G.. "Differential Pulse Polarographic Determination of Trace Selenium(IV) and Molybdenum(VI) Using the Catalytic Hydrogen Wave" **Talanta**, 50: 609-616, 1999

KONOSU, S.. "Effect of Heat History on Initial Toughness of Carbon-0,5% Molybdenum Steel". **Engineering Failure Analysis**, vol 2, 2: 151-158, 1995.

LAVADO, R. S.; PORCELLI, C. A. and alvarz, r.. "Concentration and Distribution of Extractable Elements in a Soil as Affected by Systems and Fertilization". **The Science of the Total Environment**., 232: 185-191, 1999.

LI, H.; SMART, R. B.. " Square Wave Catalytic Stripping Voltammetry of Molybdenum Complexed With Dihydroxynaphthalene". **Journal Eletroanalytical Chemistry**, 429: 169-174, 1997.

LOBINSKI, R.; MARCZENKO, Z.. "Spectrophotometric determination of molybdenum in biological materials based on floation of its 3,5-dinitrocatechol complex associated with rhodamine B", **Microchemistry Journal**. 42: 197-205, 1990.

MAECK, W. J.; KUSSY, M. E.; REIN, J. E.. "Radiochemical determination of molybdenum by solvent extraction". **Analytical Chemistry**. 33: 237-238, 1961.

MARTÍNEZ, R. C.; GONZALO, E. R.; CORDERO, B. M.; PAVÓN, J. L. P.; PINTO, C. G.; LAESPADA, E. F. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, 902: 251-265, 2000.

MARCENKO, Z. Spectrophotometric Determination of Elements. John Wiley & Sons Inc. New York, 623p, 1976.

MILLS, C. F.; DAVIS, G. K.. "**Molybdenum In: Trace Elements in Human and Animal Nutrition**". Cap. 13: 429-463, Vol. 1. Mertz, W Editora, 5^a edition. Academic Press, Inc. – U.S.A., 1987.

MISHRA, N.; GHOSH, A.; MISHRA, R. K.; PATEL, K. S.. "Extraction Spectrophotometric Determination of Molybdenum, Tungsten and Rhenium With Thiocyanate and Thiocetanilide. " **Journal Analytical Science**, 6: 407-410, 1990.

MOUSAVI, K.; KARAMI, A. R.. "Catalytic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum (VI) Ion". **Microchemical Journal**, 64: 33-39, 2000.

MONTEIRO FILHO, E. S. **Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos poliméricos**. Dissertação (Mestrado), Viçosa, 2001.

ONISH, H.. **Photometric determination of traces of metals, Part IIB: individual metals, magnesium to zirconium**, 4^a. Ed., John Wiley & Sons INC, Nova York, 1989.

PALAMARU M.N., A.R. IORDAN, A. CECAL, **Chimia bioanorganica si metalele vietii**, Ed.BIT, IASI, 1997.

PANTALER, R. P.. "Kinetic method for the determination of traces of tungsten and molybdenum". Zh. Anal. Khim. 1963, 18(5): 603-609 IN: **Analytical Abstracts**. 1964, 11: n° 2586.

PARSLEY, D. H.. "Determination of copper, cobalt, selenium and molybdenum in liver by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry". **Journal Anal. At. Spectrom.** 6: 289-293, 1991.

PINTO, C. G.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of organophosphorous pesticides with dual electrochemical detection. **Analytical Chemistry**, 67: 2606-2612, 1995.

QUINA, F. H; ALONSO, E. O.; FARAH, J. P. S. Incorporation of nonionic solutes into aqueous micelles:a linear solvation free energy relationship analysis. **Journal of Physical Chemistry**, 99:11708-11714, 1995.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-mediated cloud-point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 38: 4150-4168, 1999.

SAFAVI, A.; SHAMS, E.. "Selective Determination of Ultra Trace Concentrations of Molybdenum by Catalytical Adsorptive Stripping Voltammetry". **Analytical Chemistry Acta**, 396: 215-220, 1999.

SANCHES, M.; GASQUEZ, D.; GARCIA, P.. "Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrometry after separation bu 5,5'-methylenedisalicylohydroxamic acid extraction and further reactin with thiocyanate and Tin(II)". **Talanta**., 38: 747-752, 1991.

SAUER, P. FRÉBORTOVÁ, J.; SEBELA; GALUSKA, P.; JACOBSEN, S.; PEC, P.; FRÉBORT, I.. "Xanthine Dehydrogenase of Pea Seedlings: a Member of the Plant Molybdenum Oxireductase Family". **Plant Physiology Biochemistry** 40 393-400, 1998.

SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal Royal Stat. Soc.**, B20, p. 344 – 360, 1958.

SCHWEDT, G.; DUNEMANN, L.. "Comparative studies for the photometric trace analysis of molybdenum in biological and geological materials". **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. 315: 297-300, 1983.

SHCHERBININA, N. I.; et. al. "Sorption concentration and inductively coupled plasma determination of Mo, V, Zr and Cr in sea water". **Zh. Anal. Khim.** 46: 1585-1588, 1991.

SMITH, E. A.; HILL, R. L.; LEHMAN, I. R.; LEFKOWITZ, R. J.; HANDLER, P.; WHITE, A.; **Bioquímica Mamíferos**; 7ª Edição; Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1988.

SOYLAK, M.; ELÇİ, L.; SAHİN, U. Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin **Analytica Chimica Acta**, 322: 111-115, 1996.

SULTANOVA, Z. Kh.; CHUCHALIN, L. K.; IOFA, B. Z.; ZOLOTOV, Yu. A.. "Extraction of metal thiocyanate complex (review)". **Zh. Anal. Khim**, 28:413, 1973.

SUNG, Y.; LIU, Z.; HUANG, S.. " Use of Muromac A-1 Chelating Resin for Determination of Cooper and Molybdenum in Seawater by Atomic Absorption With On-line Preconcentration". **Spectochim. Acta Part B**, 52: 755-764, 1997.

VASQUEZ-GONÇALVES, J. F.; BERMEJO-BARRERA, P.; BERMEJO-MARTINEZ, F.. "Determination of Traces of Molybdenum in Foods By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry". **Analytical Chemistry Acta**, 219: 79-87, 1989.

VELEVA, L.; CHIN, J.; DEL AMO, B.. "Corrosion Electrochemical Behavior of Epoxy Anticorrosive Paints Based on Zinc Molybdenum Phosphatase and Zinc Oxide". **Progress in Organic Coatings**, 36: 211-216, 1999.

VOGEL, A. I. **Análise Química Qualitativa**, Ed. Mestre Jou, São Paulo, 5ª edição, 1981.

WELSCH, E. P.. "a Rapid Method for Determining Tin and Molybdenum in Geological Samples by Flame Atomic-absortion Spectroscopy". **Talanta**, 32: 996-998, 1985.

WEEST, C.C.; HARWELL, J.H.; *Environ. Science Technology*. 26, 2324, 1992

WISH, L.. "Quantitative radiochemical determination of molybdenum-99 by solvent extraction". **Analytical Chemistry**. 34: 625-627, 1962.

WYPYCH, F.. " Dissulfeto de Molibdênio, Um Material Multifuncional e Surpreendente". **Química Nova**, 25: 83-88, 2002.

ZHAO, Z.; PEI, J.; ZHANG, X. and ZHOU, X.. "Adsorptive Stripping Voltammetry Determination of Molybdenum (VI) in Water and Soil". **Talanta**, 37: 1007-1010, 1990.

ZHOU, Z. R. AND VINCENT, L.. "Lubrication in fretting-a review". **Wear**, 225-229: 962-967, 1999.