

# **A DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

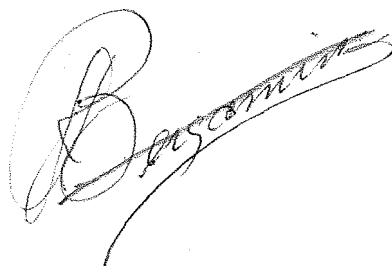
**Tese apresentada à Escola Superior de  
Agricultura "Luiz de Queiroz" da Uni-  
versidade de São Paulo, para obtenção  
do título de Doutor em Agronomia.**

**ONDINO CLEANTE BATAGLIA  
Engenheiro - Agrônomo  
Instituto Agronômico do Estado**

**CAMPINAS - ESTADO DE SÃO PAULO**

**1972**

A DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO POR  
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA



Orientador - Prof. Dr. Renato Amílcar  
Catani, Departamento de Química da  
E.S.A. "Luiz de Queiroz"

Tese apresentada à Escola Superior de  
Agricultura "Luiz de Queiroz" da Uni-  
versidade de São Paulo, para obtenção  
do título de Doutor em Agronomia

ONDINO CLEANTE BATAGLIA  
Engenheiro-Agrônomo  
Instituto Agronômico do Estado  
Bolsista do CNPq (T.C. 14.432)

CAMPINAS - ESTADO DE SÃO PAULO

1972

A meus pais, esposa, filha e irmãos

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Renato Amilcare Catani, pela sua orientação e apoio desde o início de nossa formação científica e especialmente na realização deste trabalho.

Aos Eng<sup>os</sup> Agr<sup>os</sup> Dr. José Romano Gallo, Dr. Bernardo van Raij, Ângela Maria Cangiani Furlani, Pedro Roberto Furlani e Rüter Hiroce, pelas sugestões e revisão do texto.

À Sr<sup>a</sup> Juraci de Castro Legendre Lourencetti e Srt<sup>a</sup> Sonia Aparecida Quintino de Lima, pelo trabalho datilográfico.

Ao Sr. Raphael Pompêo de Camargo pela composição das figuras.

Aos demais colegas e às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas, pela concessão de uma Bolsa de Pesquisador Assistente nível B.

Ao Instituto Brasileiro do Café, pela doação do espectrofotômetro de absorção atômica à Seção de Química Analítica do Instituto Agrônomo possibilitando a realização deste trabalho.



## INDICE

	página
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. REVISÃO DA LITERATURA .....	4
III. PARTE EXPERIMENTAL .....	8
1. Tipos de chama e sensibilidade em soluções aquo- sas .....	9
2. Complexantes .....	12
2.1. Escolha do complexante .....	13
2.2. Estudo das condições favoráveis para reação de cada complexante .....	16
2.2.1. Pirrolidina ditiocarbamato de amônio .....	17
2.2.2. Oxina .....	17
2.2.2. Ditiol .....	19
2.2.4. Tiocianato de amônio .....	20
3. Escolha do solvente .....	24
4. Sensibilidade da determinação em solventes orgâ- nicos .....	36
5. Interferentes .....	39
5.1. Pirrolidina ditiocarbamato de amônio .....	40

	página
5.2. Oxina .....	44
5.3. Ditiol .....	51
5.4. Tiocianato de amônio .....	60
6. Aplicação do método na análise de plantas e solos	63
6.1. Precisão e exatidão na análise de plantas ....	63
6.1.1. Preparo do extrato .....	64
6.1.2. Determinação de molibdênio complexado com ditiol .....	64
6.1.3. Determinação de molibdênio complexado com tiocianato de amônio .....	65
6.1.4. Determinação de molibdênio complexado com oxina .....	65
6.1.5. Resultados obtidos .....	66
6.2. Precisão e exatidão na análise de solos .....	69
6.2.1. Estudo da precisão .....	69
6.2.2. Estudo da exatidão .....	71
IV. CONCLUSÕES .....	72
V. RESUMO .....	75
VI. SUMMARY .....	77
VII. LITERATURA CITADA .....	79

## I - INTRODUÇÃO

O molibdênio é encontrado em condições naturais, quase sempre como molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , um mineral de ocorrência secundária em granitos, sienitos e gnaisses (GOLDSCHMIDT, 1958; RANKAMA & SAHAMA, 1968). O teor médio na litosfera é da ordem de 2,3 ppm (SWAINE, 1955).

Nos solos, a ocorrência é muito variável. SWAINE (1955) cita teores de 0,2 a 5 ppm, com média de 2 ppm, enquanto JACKSON (1958) cita teores variando de 1 a 10 ppm e VINOGRADOV (1959) de 1,5 a 12 ppm com média de 2 ppm. No Brasil, SPITZNER (1952) encontrou teores entre 0,1 e 0,75 ppm em solos do Estado do Paraná.

A importância do molibdênio na nutrição vegetal evidenciou-se após o reconhecimento de sua essencialidade aos vegetais superiores por ARNON & STOUT (1939). Depois desse acontecimento, grande volume de trabalho tem sido realizado visando elucidar as funções do molibdênio na planta.

PEYVE (1969) resumiu as principais funções bioquímicas do molibdênio na vida das plantas, dividindo-as em três grupos:

a) efeito na redução de nitratos, nitritos e hidroxilamina até amônia e biossíntese de aminoácidos; b) participação em processos bioquímicos relacionados com a fixação do nitrogênio molecular por microorganismos livres e bactérias em simbiose com leguminosas; c) influência na biossíntese de ácidos nucleicos e proteínas.

A ocorrência de molibdênio nas plantas é também bastante variável. JACKSON (1958) cita teores variando de 0,1 a 47 ppm; CHAPMAN & PRATT (1961) de 0,01 a 25 ppm ou mais e BOWEN (1966) desde 0,13 ppm em gimnospermas até 1,5 ppm em fungos.

Para os animais, a importância do molibdênio deve-se a sua toxidez quando ocorre em concentrações elevadas na forragem. Sua ação está relacionada com o metabolismo do cobre, do enxofre, do zinco e de certos sistemas enzimáticos. Há indícios de sua essencialidade aos animais por participar da oxidase enzimática da xantina (MAYNARD & LOOSLI, 1966).

A baixa concentração de molibdênio em plantas e solos constitui a maior dificuldade para o estabelecimento de métodos para sua determinação química.

Os métodos colorimétricos são os mais empregados na análise de plantas e de solos, mas outros procedimentos físico-químicos também têm sido empregados, entre eles a polarografia, a espectrografia de emissão, a fluorescência de raios-X, a ativação de neutrons e a espectrofotometria de absorção atômica (DUVAL, 1971).

O emprego direto da espectrofotometria de absorção atômica na determinação de molibdênio tem sido mais restrito à análise de metais e ligas metálicas, materiais esses que apresentam teores relativamente altos do elemento. O método apresenta pequena sensibilidade quando se trabalha com soluções aquosas e por isso, a determinação de pequenas quantidades de molibdênio tem exigido o uso de processos de concentração do metal por extração de complexos com solventes orgânicos. Por essa técnica tem-se conseguido boa sensibilidade e, além disso, algumas das interferências que ocorrem na colorimetria não existem para a espectrofotometria de absorção atômica.

O presente trabalho teve por objetivo o estudo de um método de determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica, quando o elemento se acha presente em pequenas quantidades, a exemplo do que ocorre com extratos de plantas e de solos. Para isso, determinou-se a sensibilidade do método quando aplicado a soluções aquosas e em seguida procurou-se estudar uma técnica de extração de complexos em solventes orgânicos. Merecem destaque entre os itens estudados, a seleção de complexantes, sensibilidade de diversos solventes, interferentes e finalmente a aplicação do método estudado na análise de plantas e de solos.

## II - REVISÃO DA LITERATURA

A partir da publicação do primeiro trabalho sobre a determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica em 1960, o emprego dessa técnica tem evoluído bastante, tendo sido aplicada na análise de diversos materiais, com destaque para metais e ligas metálicas, materiais geológicos, águas e fertilizantes. Nesta revisão são abordados os aspectos principais de trabalhos referentes à determinação de molibdênio em soluções aquosas e em solventes orgânicos.

No primeiro trabalho sobre essa determinação, publicado por DAVID (1960), o autor definiu a linha de  $3132 \text{ \AA}$  como a mais sensível para o molibdênio.

DAVID (1961) conseguiu um limite de detecção de 0,5 ppm em solução aquosa e chama de ar-acetileno. Diversos íons deprimiam a absorção do molibdênio, cálcio, estrôncio, manganês, ferro e sulfato, sendo todas essas interferências eliminadas pela adição de cloreto de alumínio.

DELAUGHTER (1965) extraiu molibdênio na forma de complexo com ditiol para sua determinação em salmouras. O solvente

usado foi metil isobutil cetona e as determinações feitas num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 303. Trabalhando com expansão de escala de 10 vezes, o autor conseguiu detectar molibdênio ao nível de partes por bilhão, no material original.

MOSTYN & CUNNINGHAM (1966) trabalhando com um espectrofotômetro Perkin-Elmer 303, observaram que o cloreto de alumínio não eliminava completamente as interferências de ferro, manganês, cromo e níquel, em chama de ar-acetileno. Sugeriram o uso de cloreto de amônio para eliminação dessas interferências.

KIRKBRIGHT et al. (1966) usaram chama de óxido nitroso-acetileno na determinação de molibdênio em ligas de aço. O método operava na faixa abaixo de 0,2%, sem interferências dos outros metais contidos na liga.

KIRKBRIGHT et al. (1966) extraíram o complexo Mo-8-hidroxiquinolina com butanol e conseguiram uma sensibilidade suficiente para a faixa de 0,006 a 0,06% de molibdênio, também com chama de óxido nitroso-acetileno.

BUTLER & MATHEWS (1966) complexaram molibdênio com pirrolidina ditiocarbamato de amônio ou 8-hidroxiquinolina e extraíram os complexos com n-amil metil cetona. Na aplicação do método os autores conseguiram limites de detecção de 0,002 ppm para águas, 0,1 ppm para amostras de plantas e 1 ppm para rochas.

HOOVER & DUREN (1967) extraíram molibdênio em álcool isoamílico usando tiocianato de potássio como agente complexante. Na

análise de fertilizantes, conseguiram determinar níveis abaixo de 2,5 ppm de molibdênio.

DAVID (1968) usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer 303, sugeriu o emprego de uma mistura de cloreto de amônio e de cloreto de alumínio para eliminar todas as interferências que ocorrem para chama de ar-acetileno. A vantagem dessa mistura é que o cloreto de alumínio tem maior eficiência no controle das interferências de cálcio, estrôncio, fosfato e sulfato, enquanto o cloreto de amônio é mais eficiente na eliminação das interferências de ferro e manganês.

WALKER (1969) extraiu molibdênio com acetato de n-amila diretamente de uma solução 8N de HCl, na análise de níquel e urânio. Por esse procedimento conseguiu detectar 0,05 µg de Mo por grama de metal.

RAMAKRISHNA et al. (1969) identificaram vários interferentes na determinação de molibdênio em soluções aquosas com chama de óxido nitroso-acetileno. Com a adição de alumínio conseguiram eliminar todas as interferências. A sensibilidade era de 1 ppm e de 0,8 ppm por 1% de absorção, na ausência e na presença de alumínio, respectivamente.

CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969) estudaram as condições de extração do complexo Mo-oxina com metil isobutil cetona. Na análise de águas, o método apresentou boa precisão. A sensibilidade era de 1 ppb.

KERBYSON & RATZKOWSKI (1970) eliminaram o efeito aditivo



de alguns sais e óxidos, na determinação de molibdênio em soluções aquosas e chama de óxido nitroso-acetileno, pela adição de sulfato de sódio.

DHARMA RAO (1971) extraiu o molibdênio através do uso de uma resina líquida (Aliquat 336) e metil isobutil cetona. Conseguiu uma sensibilidade de 0,1 ppm para 1% de absorção e aplicou o método na análise de materiais geológicos.

HUTCHISON (1972) extraiu molibdênio na forma de seu complexo com alfa benzoin oxima em clorofórmio. A seguir destruiu o solvente e determinou o molibdênio em solução aquosa com chama de ar-acetileno. O método foi testado para amostras de material geológico contendo até 1000 ppm de Mo.

Como se observa, as condições utilizadas nesses trabalhos são variáveis. Muitos deles usam chama de ar-acetileno, outros de óxido nitroso-acetileno. Os interferentes são mais frequentes quando se empregam soluções aquosas e menos para solventes orgânicos. A sensibilidade é expressa de maneiras diferentes, alguns se referem à concentração final do elemento no extrato e outros à concentração no material original. Em virtude dessa amplitude de variações, nessa revisão de caráter geral torna-se difícil a apresentação de detalhes de cada trabalho. No decorrer do texto serão feitas citações mais específicas a cada item em estudo.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental constou de vários estudos sobre o método de determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica. Foram estudados tipos de chama e sensibilidade em soluções aquosas, complexantes de molibdênio, solventes orgânicos, sensibilidade do método em solventes orgânicos, interferentes, precisão e exatidão do método quando aplicado na análise de plantas e de solos.

Todas as análises foram realizadas num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 303, com queimador padrão de ar-acetileno de 10 cm de comprimento ou queimador para chama de óxido nitroso-acetileno com fenda de 5 cm de comprimento. A abertura da janela (slit) foi ajustada para 1 mm. A fonte de ressonância foi uma lâmpada de cátodo oco Perkin-Elmer Intensitron, operada a 30 mA. O comprimento de onda foi de 3133 Å.

A solução padrão estoque de molibdênio foi preparada dissolvendo-se 0,7500 g de trióxido de molibdênio com 10 ml de solução de NaOH 1M. Diluiu-se a 50 ml, acidificou-se com solução de HCl 1M e completou-se o volume a 500 ml com água desmineralizada. Cada ml dessa solução continha 1000 microgramas de molibdênio.

Todas as soluções diluídas foram preparadas a partir dessa solução estoque.

## 1. Tipos de chama e sensibilidade em soluções aquosas

Nos primeiros trabalhos sobre a determinação de molibdênio em solução aquosa foi empregada uma chama redutora de ar-acetileno (DAVID, 1960 e 1961). Em chama oxidante, o autor verificou que a sensibilidade era zero, atingindo um limite de detecção de 0,5 ppm em chama redutora. Esse aumento de sensibilidade em chama redutora foi explicado por RANN & HAMBLY (1965) pelo aumento da área onde os átomos de molibdênio são reduzidos. Uma sensibilidade de 1,3 ppm por 1% de absorção foi conseguida por MOSTYN & CUNNINGHAM (1966), trabalhando com chama de ar-acetileno.

KIRKBRIGHT et al. (1966) empregaram chama de óxido nitroso-acetileno para determinação de molibdênio em ligas de aço. Esse tipo de chama foi também empregado por RAMAKRISHNA et al. (1969), que conseguiram sensibilidades de 1 ppm e 0,8 ppm por 1% de absorção, em ausência e na presença de alumínio, respectivamente.

Neste trabalho determinou-se experimentalmente a relação 3,2:1, entre a vazão de ar e de acetileno (em litros por minuto), como a de maior sensibilidade na determinação de molibdênio em soluções aquosas, produzindo nessas condições uma chama de luminosidade intensa.

Para a chama de óxido nitroso-acetileno, também redutora, obteve-se maior sensibilidade quando a parte interna da chama, de cor vermelha e em forma de pena apresentava uma altura de 3 cm aproximadamente.

As curvas apresentadas na figura 1 foram obtidas a partir das porcentagens de absorção e dos logaritmos das concentrações das soluções padrão de molibdênio. Foi empregada a chama de ar-acetileno com queimadores de 5 cm (curva A) e de 10 cm (curva B) sem expansão e com expansão de 10 vezes da escala normal do aparelho (curvas D e E). As curvas C e F foram obtidas com chama de óxido nitroso-acetileno e queimador de 5 cm de comprimento.

Com base nos limites estabelecidos por SLAVIN (1968), para a faixa de resultados de maior exatidão, entre 15 e 65% de absorção, foram definidos os limites de concentrações que aparecem no quadro 1.

Quadro 1. Amplitude de concentrações de maior exatidão na determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica

Tipos de chama	Comprimento do queimador	Amplitudes de concentrações para as expansões de escala	
		1X	10X
	cm	ppm	ppm
Ar-acetileno	5	21 - 140	2,0 - 9,4
	10	15 - 100	1,5 - 6,6
Óxido nitroso-acetileno	5	15 - 90	1,5 - 6,4

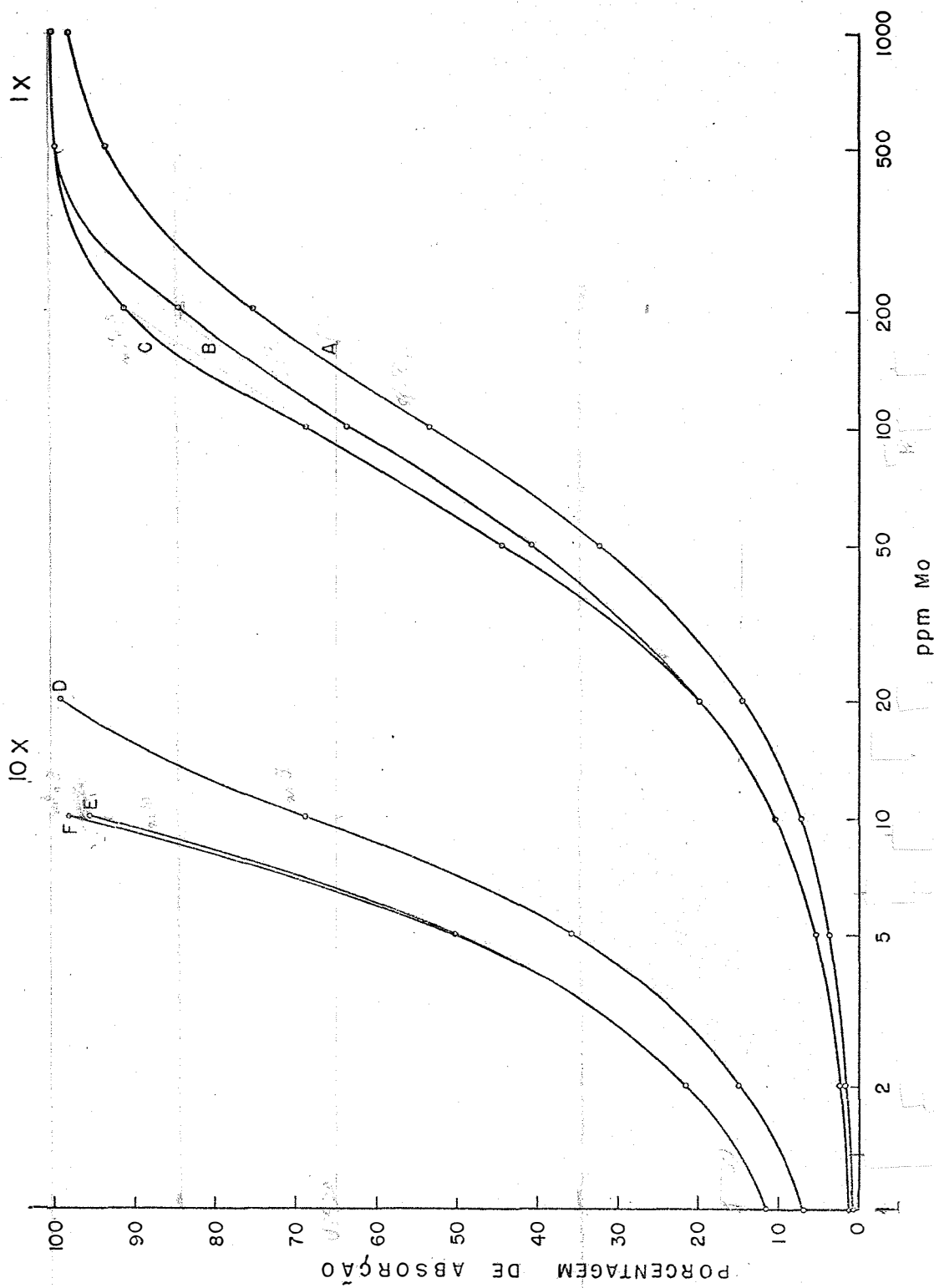


Figura 1 - Amplitude da determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica em soluções aquosas. Curvas A e D, chama de ar-acetileno e queimador de 10 cm. Curvas C e F, chama de óxido nitroso-acetileno e queimador de .5 cm.

As faixas de concentração obtidas para as chamas de acetileno e óxido nitroso-acetileno foram comparáveis quando se empregaram queimadores com fendas de 10 e 5 cm de comprimento, respectivamente. Para queimadores de mesmo comprimento, a sensibilidade foi maior na chama de óxido nitroso-acetileno.

Os limites de concentração estabelecidos mostram a impraticabilidade da determinação de molibdênio diretamente em extratos aquosos de plantas e de solos, mesmo trabalhando com expansão de 10 vezes da escala do aparelho. Isso acontece em virtude do baixo nível de ocorrência desse elemento nos materiais citados.

Para se conseguir melhor sensibilidade a fim de possibilitar a determinação de molibdênio em plantas e solos, procurou-se então usar a técnica de extração de complexos do elemento em solventes orgânicos. Nesses trabalhos, optou-se pelo emprego de chama de óxido nitroso-acetileno, em virtude da maior sensibilidade que apresenta e da facilidade de operação na queima de solventes orgânicos.

## 2. Complexantes

O molibdênio forma complexos com vários reagentes. Alguns deles são coloridos e o processo constitui-se na base de métodos colorimétricos de sua determinação. Na forma de complexos pode ser separado de outros elementos e concentrado pela técnica

de extração com solvente orgânico.

### 2.1. Escolha do complexante

O tiocianato de potássio é um dos complexantes mais usados na determinação colorimétrica do molibdênio. Seu uso teve início com o trabalho de HURD & ALLEN (1935). A seguir, muitos trabalhos foram realizados visando estabelecer as concentrações ideais dos reagentes e condições de reação, para o melhor desenvolvimento e estabilidade de cor.

O tolueno-3,4-ditioi passou a ser usado como complexante de molibdênio a partir do trabalho de HAMENCE (1940).

A pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) tem sido mais usada na extração de molibdênio para sua determinação por espectrofotometria de absorção atômica (MANSELL & EMMEL, 1965; BUTLER & MATHEWS, 1966) e menos na determinação colorimétrica, em vista de sua pequena seletividade (KALT & BOLTZ, 1968).

A 8-hidroxiquinolina (oxina) é bastante empregada na complexação do molibdênio, tanto para sua determinação colorimétrica como por espectrofotometria de absorção atômica (GENTRY & SHERRINGTON, 1950; BUTLER & MATHEWS, 1966; KIRKBRIGHT et al., 1966; CHAU & LUM-SHUE-CHAN, 1969).

Embora os reagentes citados sejam os mais comuns, alguns outros também são empregados. Destacam-se entre eles a alfa benzoin oxima (GOLDSTEIN et al., 1958; MAECK et al., 1961;

HUTCHISON, 1972), o tiron, sal dissódico do ácido catecol-3,5-dissulfônico (BUSEV & RUDZIT, 1964) e o cupferron, n-nitrosofenilhidroxilamina (HEALY & McCABE, 1963).

Para o estabelecimento das condições de reação de cada complexante, na fase aquosa, bem como a quantidade de reagente foram considerados os dados mais comumente citados na literatura, com destaque aos citados por WHITE (1968).

O procedimento usado para seleção dos melhores complexantes foi o seguinte:

Em copos de 100 ml foram colocados 50 µg de molibdênio, água até aproximadamente 30 ml, ajustou-se o pH com soluções diluídas de  $H_2SO_4$  e  $NH_4OH$  destilado, quando isso era exigido. Em outros casos, juntou-se  $H_2SO_4$  ou HCl, de acordo com as condições de reação descritas no quadro 2. As soluções foram em seguida transferidas para funis de separação de 125 ml e os volumes conduzidos a 45 ml. A cada funil foram adicionados 5 ml de solução reagente. Para o tiocianato de potássio usou-se 1 ml da solução a 40% mais 1 ml de solução de cloreto estanhoso a 30%. Os complexos foram extraídos com 10 ml de metil isobutil cetona, por agitação durante 5 minutos. As absorbâncias foram determinadas no espectrofotômetro de absorção atômica com auxílio de um sistema de leitura digital, Perkin-Elmer modelo DCR 1. Os dados obtidos são apresentados no quadro 2.

Como se observa, os agentes complexantes mais eficientes foram, pela ordem, tiocianato de potássio, ditiol, oxina,



pirrolidina ditiocarbamato de amônio e cupferron.

Quadro 2. - Absorbâncias de alguns complexos de molibdênio.  
50 µg de molibdênio extraídos com 10 ml de metil isobutil cetona (MIBK)

Agente complexante	Solução reagente	Condições de reação	Absorbância
Dietil ditiocarbamato de sódio	1% em água	pH 2	0,019
Oxina	1% em MIBK	pH 2	0,298
Cupferron	6% em água	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,256
Cupferron	1% em água	pH 2	0,009
APDC	1% em água	pH 2	0,258
Alfa benzoin oxima	1% em MIBK	HCl 1M	0,003
Tiron	1% em água	pH 2	0,182
Ditiol	0,2% em NaOH	1% HCl 4M	0,315
Tiocianato de potássio	40% em água	HCl 1,2M	0,330

Para os complexantes mais eficientes procurou-se estudar a extração de pequenas quantidades de molibdênio. Assim, 0, 1,0 e 2,5 microgramas foram extraídos com 5 ml de MIBK, e as porcentagens de absorção medidas com expansão de 10 vezes da escala normal do aparelho. As concentrações dos complexantes foram as mesmas apresentadas no quadro 2. Esses resultados estão apresentados no quadro 3.

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que dos cinco complexantes estudados, o cupferron apresentou menor sensibilidade e além disso, uma absorção muito elevada para a prova em branco. Por esse motivo e ainda por exigir uma concentração de 10% de  $H_2SO_4$  na fase aquosa, esse complexante não foi mais usado. Os estudos seguintes se desenvolveram com os outros quatro, APDC, oxina, ditiol e tiocianato de potássio.

Quadro 3. - Extração de pequenas quantidades de molibdênio, na forma de complexos, com 5 ml de MIBK

Agente complexante	10X %Abs. <sup>⊛</sup> para diferentes quantidades de molibdênio		
	0	1,0 µg	2,5 µg
APDC	0	17,2	48,8
Oxina	0	18,5	50,5
Cupferron	5,4	17,3	40,1
Ditiol	0	19,9	51,0
Tiocianato de potássio	2,4	21,7	53,2

<sup>⊛</sup> Porcentagens de absorção com expansão de 10 vezes na escala normal do aparelho.

## 2.2. Estudo das condições favoráveis para a reação de cada complexante

### 2.2.1. Pirrolidina ditiocarbamato de amônio

A quantidade de reagente normalmente usada, varia de 1 a 5 ml de solução a 1 ou 2% (ALLAN, 1961; BUTLER & MATHEWS, 1966). Neste trabalho, adotou-se o uso de 5 ml de solução a 1% de APDC, a mesma quantidade usada por CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969

Pelo comportamento da extração de molibdênio em função do pH, conforme mostra a figura 2 (A), a eficiência é maior em condições ácidas na fase aquosa. A faixa de pH entre 1 e 4 é a melhor, havendo uma queda brusca quando o pH varia de 4 para 6. Limitou-se então a faixa de pH na fase aquosa, entre 2 e 3, como a mais favorável para a extração do complexo Mo-APDC.

O complexo mostrou-se estável até duas horas.

### 2.2.2. Oxina

De acordo com os trabalhos de CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969), o sinal de absorção obtido é independente da concentração de oxina na faixa de 0,6-3,5% no solvente orgânico. Concentrações mais elevadas provocam obstrução do queimador diminuindo a absorção. Como a concentração de 1% foi considerada suficiente por esses autores, seguiu-se essa recomendação no presente trabalho, fazendo-se uso de 5 ml de metil isobutil cetona contendo 1% de oxina para cada extração.

A figura 2 (B) mostra maior eficiência de extração do

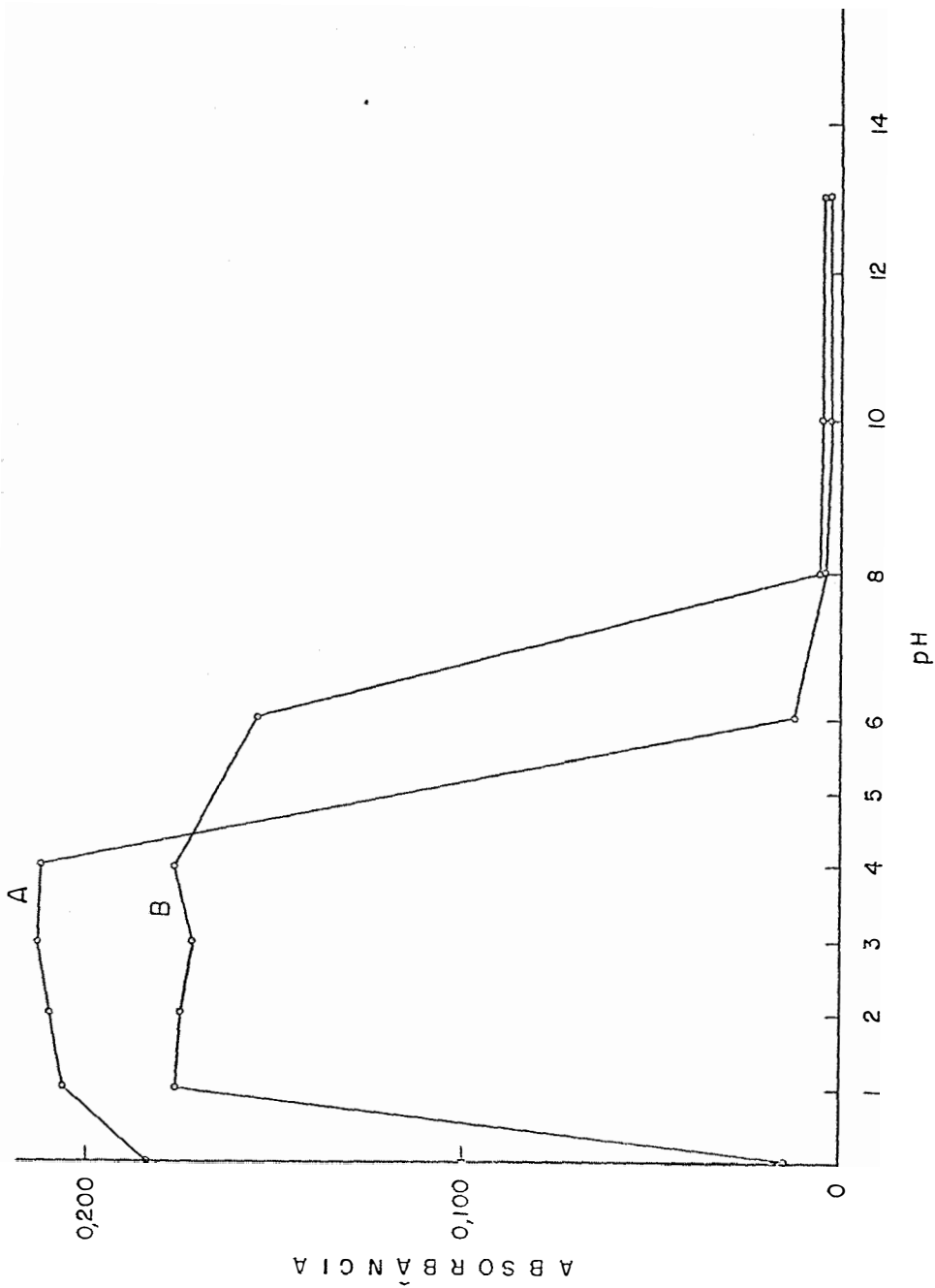


Figura 2 - Eficiência da extração dos complexos Mo-APDC (curva A) e Mo-oxina (curva B) com metil isobutil cetona, em função do pH das soluções aquosas.

complexo Mo-oxina quando a fase aquosa apresenta pH entre 1 e 6, havendo um decréscimo muito grande abaixo de 1 e acima de 6.

Maior segurança existe entre os valores de pH 2 e 4.

O complexo é estável por 24 horas.

### 2.2.3. Ditiol

O 4-metil-1,2-dimercaptobenzeno, também conhecido como tolueno-3,4-ditiol, ou simplesmente ditiol, tem sido usado como reativo para o molibdênio após o trabalho de HAMENCE (1940).

A quantidade de reagente usada por GLÓRIA (1964) para a complexação de até 10 microgramas de molibdênio foi de 2 ml de solução de ditiol a 0,2%. Essa quantidade foi adotada no presente trabalho para extrações de quantidades menores de 10 microgramas. Para quantidades maiores foram usados 5 ml da solução de ditiol a 0,2%.

A extração do complexo Mo-ditiol é favorecida pela acidez elevada da fase aquosa e é quantitativa numa faixa de concentração de  $H_2SO_4$  de 6 a 14 N (SANDELL, 1959). De acordo com GLÓRIA (1964), a extração é uniforme para concentrações de HCl de 1,3 a 4,5 N. Neste trabalho, procurou-se estabelecer a melhor concentração de HCl na fase aquosa na extração do complexo com MIBK. Procederam-se extrações de 2,5  $\mu g$  de Mo complexado com ditiol em diferentes concentrações de HCl na fase aquosa. No quadro 4 são apresentadas as concentrações de HCl e as porcentagens

de absorção com expansão de escala de 10 vezes.

Os resultados, pela observação dos dados do quadro 4, foram mais estáveis na faixa de concentração de HCl entre 0,5 e 2N na fase aquosa. Concentrações acima de 3N provocaram um aumento na intensidade de absorção do complexo.

O complexo é estável por 24 horas.

Quadro 4. - Influência da concentração de ácido clorídrico na extração do complexo Mo-ditiol com MIBK

Concentração de HCl	10X % Abs.
N	
0,1	49,3
0,5	51,6
1,0	51,2
2,0	51,9
3,0	54,1
4,0	60,7
5,0	67,3

#### 2.2.4. Tiocianato de amônio

As condições de reação para formação do complexo de molibdênio para sua determinação por espectrofotometria de absorção

atômica são ainda pouco conhecidas. HOOVER & DUREN (1967) usaram 10 ml de uma solução 20% de KCNS e 2 ml de solução de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 20% num volume final de 50 ml de extrato aquoso de fertilizantes

Na determinação colorimétrica, as concentrações dos reagentes já foram bastante estudadas e são variáveis em cada trabalho (HURD & ALLEN, 1935; JOHNSON & ARKLEY, 1954; LOUNAMAA, 1965; DUVAL, 1971). A maior dificuldade da determinação colorimétrica, evidenciada nesses trabalhos, é de manter a estabilidade da cor do complexo. Isso se deve à necessidade da manutenção de todo o molibdênio na forma pentavalente. Alguns autores empregaram redutores de um elétron para reduzir o Mo(VI) a Mo(V) como o íon cuproso (CROUTHAMEL & JOHNSON, 1954) e sulfato de hidrazina (MARKLE & BOLTZ, 1953; YATIRAJAN & RAM, 1972). Na maioria dos trabalhos, porém, a redução do molibdênio tem sido feita com cloreto estanhoso, mas como neste caso o Mo(VI) é transformado em Mo(V) e Mo(III), o desenvolvimento de cor não é total. DICK & BINGLEY (1946) sugeriram a formação de dois complexos,  $\text{Mo}_2[\text{MoO}(\text{CNS})_5]_3$  na ausência de ferro e  $\text{Fe}[\text{MoO}(\text{CNS})_5]$  na presença do elemento. Na ausência de ferro havia formação de apenas 65% do total da cor esperada por causa do Mo(III) do complexo, enquanto na presença, o desenvolvimento da cor era total e instantânea. SANDELL (1959) baseando-se no trabalho desses autores admitiu que todo o molibdênio era extraído em álcool amílico e que se houvesse Mo(III) na solução aquosa, este provavelmente formava um complexo incolor extraível.

Admitindo-se que todo o molibdênio tanto na forma tri-

valente como pentavalente é realmente extraído no solvente orgânico, na determinação do molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica não deve haver diferença na absorbância quando a mesma quantidade for extraída na presença ou na ausência de ferro, sendo assim possível dispensar a adição de ferro que é usada na determinação colorimétrica.

Para comprovação da hipótese formulada, foram extraídos complexos de molibdênio com tiocianato na ausência e na presença de ferro com 5 ml de uma mistura de solventes (álcool isoamílico e tetracloreto de carbono), usando na fase aquosa as mesmas concentrações de reagentes preconizadas por GLÓRIA (1963). Na fase orgânica determinou-se a absorbância do complexo a 470 milimicrons. O mesmo solvente foi a seguir queimado para se determinar a absorção atômica do complexo. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 5.

Observaram-se menores valores das absorbâncias na determinação colorimétrica em ausência de ferro e nenhuma variação para a determinação por espectrofotometria de absorção atômica, o que evidencia a validade da hipótese formulada.

Como a sensibilidade observada para o solvente empregado foi muito baixa para a espectrofotometria de absorção atômica, procedeu-se à extração do complexo com metil isobutil cetona, nas mesmas condições do ensaio acima e houve concordância com os resultados já obtidos.



Quadro 5. - Efeito do ferro na absorbância do complexo Mo-tiocianato quando determinada por colorimetria e por espectrofotometria de absorção atômica

Molibdênio	Ferro	Absorbância na colorimetria	Absorbância na espectrofotometria de absorção atômica
$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$		
0	0	0,000	0,000
2,5	0	0,063	0,011
10,0	0	0,268	0,042
0	1000	0,000	0,000
2,5	1000	0,081	0,011
10,0	1000	0,297	0,042

Observou-se, durante esses primeiros trabalhos, a necessidade de diminuir a concentração salina da fase aquosa para impedir a obstrução do queimador. A primeira medida tomada foi a substituição do tiocianato de potássio pelo tiocianato de amônio. A seguir foram estabelecidas as concentrações mais indicadas de tiocianato de amônio e de cloreto estanhoso em solução de HCl 1,2N, para a complexação do molibdênio, através do procedimento descrito a seguir.

Em funis de separação de 125 ml foram colocados 2,5 e

25 µg de Mo, 10 ml de solução de HCl 6N e quantidades variáveis de tiocianato de amônio e de cloreto estanhoso. O complexo de molibdênio foi extraído com 5 ml de MIBK, por agitação durante 1 minuto. Na fase orgânica determinou-se a absorvância das soluções contendo 25 µg de Mo e as porcentagens de absorção com expansão de escala de 10X para as soluções contendo 2,5 µg de Mo. Os valores obtidos são apresentados no quadro 6 e a partir deles foram traçadas as curvas da figura 3.

Pelo exame da figura 3 e pela observação dos dados do quadro 6, nota-se que há maior variação na absorção do molibdênio em função da variação da concentração de tiocianato de amônio. As variações são menores para as variações de cloreto estanhoso. O máximo de absorção ocorre com 0,2% de cada reagente, havendo um decréscimo com o aumento da concentração de tiocianato de amônio. Concentrações elevadas de tiocianato de amônio e de cloreto estanhoso provocaram obstrução do queimador. As concentrações de 0,3% de tiocianato de amônio e 0,2% de cloreto estanhoso, foram escolhidas para os trabalhos seguintes tendo em vista a sensibilidade e menor possibilidade de obstrução do queimador.

### 3. Escolha do solvente

A técnica de extração com solventes orgânicos tem sido difundida na espectrofotometria de absorção atômica, pelo fato de possibilitar a separação de um metal estudado, através de um complexante seletivo conveniente. Além disso, facilita a con-

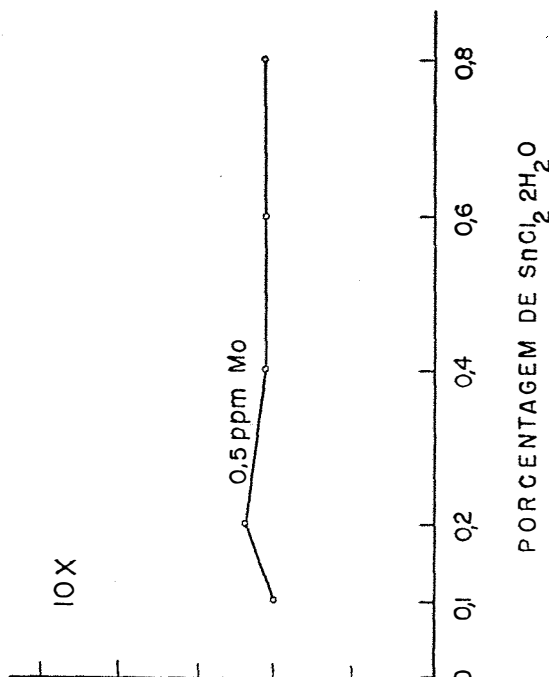
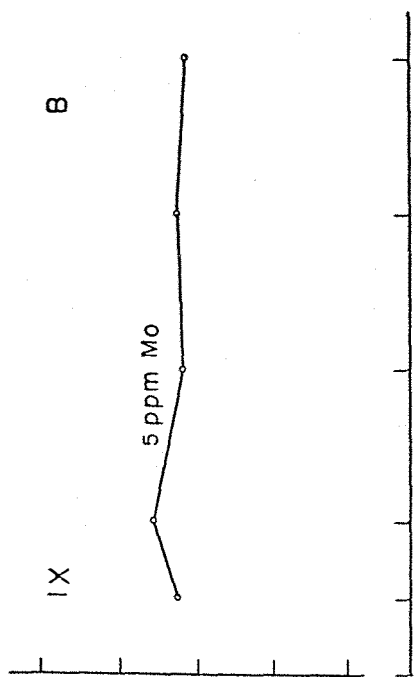
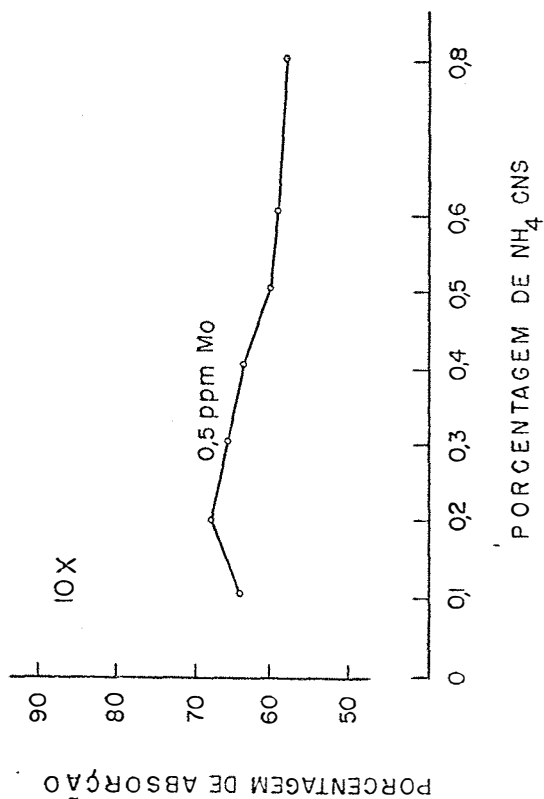
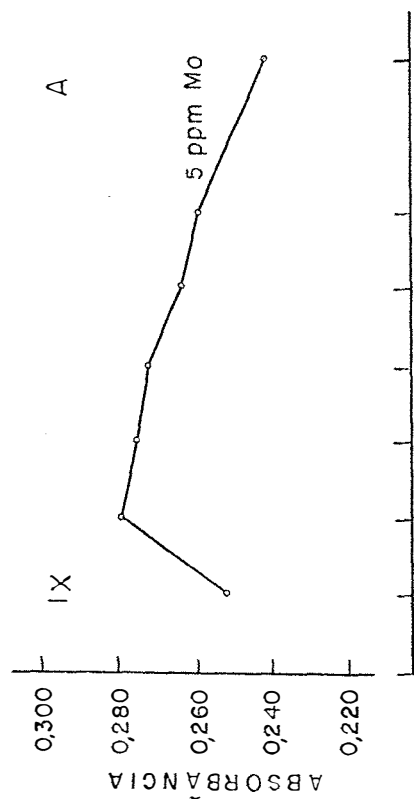


Figura 3 - Efeito das concentrações de  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (A) e de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B) na extração do complexo Mo-tiocianato com metil isobutil cetona. Expansões da escala do aparelho IX e IOX.

Quadro 6. - Efeito das concentrações de tiocianato de amônio e cloreto estanhoso na extração do complexo Mo-tiocianato com MIBK

Concentração de $\text{NH}_4\text{CNS}$	Concentração de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
%	%		
0,1	0,2	64,0	0,252
0,2	0,2	66,2	0,283
0,3	0,2	65,3	0,276
0,4	0,2	63,0	0,272
0,5	0,2	60,2	0,264
0,6	0,2	59,5	0,260
0,8	0,2	58,2	0,243
0,4	0,1	60,6	0,267
0,4	0,4	61,2	0,265
0,4	0,6	61,3	0,266
0,4	0,8	61,0	0,264

centração desse metal e pode aumentar a sensibilidade, conforme o solvente usado.

O primeiro trabalho sobre a técnica de extração de um metal com solvente orgânico para aplicação em fotometria de chama foi descrito por DEAN & LADY (1955). Esses autores procederam à extração de ferro com acetil acetona, aspiraram diretamente

te a solução numa chama de oxigênio-acetileno e mediram espectrofotometricamente a radiação do ferro na linha de 372 milimícrons.

ALLAN (1961) fez um estudo sobre a aplicação da extração de complexos metálicos com solventes orgânicos, na determinação desses metais por espectrofotometria de absorção atômica. O autor procurou explicar o mecanismo envolvido no aumento de sensibilidade proporcionado por alguns solventes.

CULP et al. (1971) procederam à extração do complexo cobre-oxina com diversos solventes orgânicos e concluíram que a velocidade de aspiração e a viscosidade dos solventes são os principais fatores que controlam a sensibilidade do método de determinação de cobre para aquele complexante utilizado.

Na extração de um complexo de molibdênio, a escolha do solvente apropriado é sempre feita em função do complexante e da técnica de determinação utilizados.

Na determinação colorimétrica de molibdênio através da complexação com tiocianato de potássio, os seguintes solventes têm sido utilizados: éter, acetato de butila ou ciclo-hexanol (HURD & ALLEN, 1935); álcool isoamílico (DICK & BINGLEY, 1946); mistura 1:1 de álcool isoamílico e tetracloreto de carbono (JOHNSON & ARKLEY, 1954); mistura 1:1 de álcool butílico e tetracloreto de carbono (GLÓRIA, 1963); clorofórmio (WILSON & McFARLAND 1964). Para a extração do complexo Mo-ditiol os solventes mais usados têm sido o acetato de isoamila e o acetato de butila (CLARK & AXLEY, 1955; GLÓRIA, 1964; RILEY & TAYLOR, 1968; KAZUAKI

& KURODA, 1969).

Na determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica, o solvente metil isobutil cetona tem sido bastante usado. DELAUGHTER (1965) utilizou esse reagente para extração do complexo Mo-ditiol, enquanto CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969) extraíram o complexo Mo-oxina com esse mesmo solvente. Esse mesmo complexo foi extraído com n-amil metil cetona por BUTLER & MATHEWS (1966) e com butanol por KIRKBRIGHT et al. (1966). O álcool isoamílico foi usado na extração do complexo Mo-tiocianato de potássio por HOOVER & DUREN (1967). Outro solvente usado é o acetato de n-amila, empregado por WALKER et al. (1969) na extração de molibdênio diretamente de uma solução de HCl 8N, sem o uso de complexantes.

Como se observa, há grande variação do tipo de solvente em função do complexante e da técnica de determinação do molibdênio. Com base nesses trabalhos sobre extração de complexos de molibdênio com solventes orgânicos para sua determinação colorimétrica ou por espectrofotometria de absorção atômica, foram selecionados os solventes mais promissores para este trabalho. Procurou-se estabelecer o mais eficiente para solubilização dos complexos de molibdênio com ditiol, oxina e tiocianato de amônio. Na tabela 1 são apresentadas algumas características físicas dos solventes usados.

Para o estudo da eficiência dos diversos solventes na extração de complexos foram obtidas curvas padrão pela extração

de 0, 0,5, 1,5, 2,5 e 3,5  $\mu\text{g}$  de Mo complexado com ditiol, oxina ou tiocianato de amônio, com 5 ml de cada solvente. As condições de reação para cada complexante foram as já definidas anteriormente. Determinaram-se as porcentagens de absorção, com expansão de 10 vezes da escala normal do aparelho, para cada complexante, solvente e concentração de molibdênio. A partir desses dados foram traçadas as curvas apresentadas na figura 4.

Tabela 1. Características físicas de alguns solventes orgânicos<sup>‡</sup>

Solvente	Ponto de ebulição	Densidade	Solubilida- de em água
	°C		%
Metil isobutil cetona	115,8	0,8006	2,0
O-xileno	144,0	0,8745	0,019
Acetato de isoamila	142,0	0,8710	0,2
Acetato de bútila	126,5	0,8813	0,5
N-amil metil cetona	150,0	0,8111	traços
Alcool isoamílico	130,5	0,8091	2,67

<sup>‡</sup> Dados extraídos dos trabalhos de WHITE (1968) e WEAST (1970)

Como se observa, há um comportamento diferente para cada solvente e de um modo geral um aumento de sensibilidade em relação à água. Esses aumentos de sensibilidade, podem ser observados também no quadro 7. Foram quantitativamente determinados

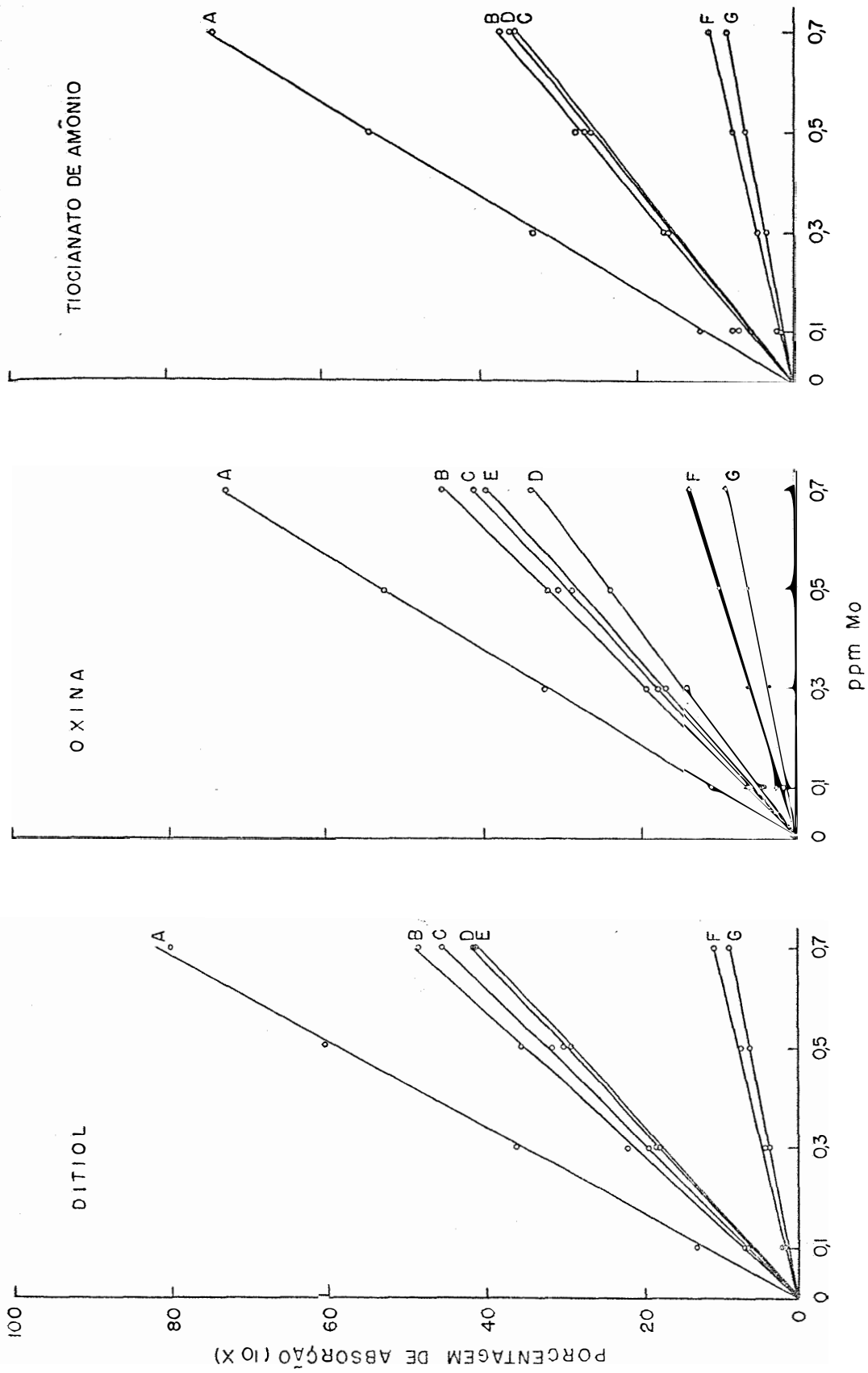


Figura 4 - Extração de complexos de molibdênio com ditiol, oxina e tiocianato de amônio com diversos solventes: A - metil isobutil cetona, B - acetato de butila, C - acetato de isocamila, D - n-amil metil cetona, E - o-xileno, F - álcool isoamílico. G - Solução aquosa. Expansão de escala 10X.



através da relação entre os coeficientes angulares das curvas padrão de cada solvente e o coeficiente angular da curva padrão com água.

Quadro 7. - Relação entre as sensibilidades da determinação de molibdênio em solventes orgânicos e na água

Solvente	Relação entre os coeficientes angulares das curvas padrão com solventes orgânicos e com água para os três complexantes		
	Oxina	Ditiol	Tiocianato
Metil isobutil cetona	8,38	9,00	8,30
Acetato de butila	4,85	5,38	4,23
Acetato de isoamila	4,46	4,92	3,93
N-amil metil cetona	3,62	4,62	4,08
O-xileno	4,31	4,46	0,00
Alcool isoamílico	1,46	1,08	1,23
Água	1,00	1,00	1,00

O metil isobutil cetona destacou-se completamente dos demais solventes, enquanto o álcool isoamílico foi o menos eficiente e os outros formaram um grupo intermediário com certa homogeneidade.

Para verificar a possibilidade da ocorrência dessas diferenças pela extração parcial dos complexos pelos solventes

menos sensíveis, procedeu-se à extração de 2,5 µg de Mo para cada complexante, com 5 ml de cada solvente. Depois de separadas as fases, procedeu-se uma segunda extração na mesma fase aquosa com 5 ml de MIBK e determinaram-se as porcentagens de absorção com a escala do aparelho expandida de 10 vezes para todos os extratos orgânicos. Esses dados são apresentados no quadro 8.

Quadro 8. - Eficiência da extração de complexos de molibdênio com oxina, ditiol e tiocianato de amônio, com duas extrações, sendo a 1ª feita com os diversos solventes e a 2ª com MIBK

Solvente da 1ª extração	10X %Abs.					
	Oxina		Ditiol		Tiocianato	
	1ª ext.	2ª ext.	1ª ext.	2ª ext.	1ª ext.	2ª ext.
Metil isobutil cetona	51,2	0,0	51,2	0,0	51,2	0,0
Acetato de butila	29,3	0,0	29,2	0,0	22,8	11,6
Acetato de iso- amila	24,5	0,0	26,0	0,0	22,9	6,7
N-amil metil ce- tona	21,9	0,0	23,6	0,0	24,8	2,7
O-xileno	25,0	0,5	31,0	0,7	0,0	51,0
Álcool isoamílico	13,2	1,2	13,8	2,9	10,5	2,2

Apenas uma extração com os diversos solventes foi suficiente para os complexos de molibdênio com ditiol e oxina.

A extração do complexo de tiocianato só foi completa na primeira extração quando o solvente foi o metil isobutil cetona.

Uma vez estabelecida a eficiência da primeira extração para os complexos com ditiol e oxina para todos os solventes, procurou-se determinar a causa que provoca a diferença de sensibilidade desses solventes.

A viscosidade e a velocidade de aspiração foram citadas como os principais fatores que condicionam diferenças de sensibilidade na extração do complexo de cobre com oxina extraído em diversos solventes orgânicos (CULP et al., 1971). Para verificar se isso é válido na extração dos complexos de molibdênio, calculou-se inicialmente a velocidade de aspiração de cada solvente e os coeficientes de viscosidade de cada um em relação à viscosidade da água a 25 °C, cujos valores são apresentados no quadro 9.

Quadro 9. - Velocidade de aspiração e viscosidade dos solventes

Solventes	Velocidade de aspiração ml/minuto	Viscosidade a 25 °C $\eta \cdot 10^5$
Água	2,81	895
Metil isobutil cetona	3,67	549
Acetato de butila	3,09	718
Acetato de isoamila	2,80	782
N-amil metil cetona	2,96	694
O-xileno	2,92	754
Álcool isoamílico	0,76	2678

A seguir foram calculadas as razões de inclinação (RI) das curvas padrão de molibdênio complexado com ditiol, oxina e tiocianato de amônio, dividindo-se o coeficiente angular das curvas padrão dos solventes mais sensíveis pelo coeficiente angular das curvas padrão do álcool isoamílico. As razões de velocidade de aspiração (RA) dos solventes foram obtidas dividindo-se os valores das velocidades de aspiração dos solventes mais sensíveis pela velocidade de aspiração do álcool isoamílico. As razões de viscosidade (RV) foram calculadas pela divisão do valor da viscosidade do álcool isoamílico pelos valores das viscosidades dos outros solventes. Todas essas relações são apresentadas no quadro 10.

Quadro 10. - Comparação das sensibilidades dos diversos solventes com a velocidade de aspiração e viscosidade

Solventes	Razão de aspiração	Razão de viscosidade	Razão de inclinação		
			oxina	ditiol	tiocianato
Metil isobutil cetona	4,82	4,87	5,74	7,80	6,75
Acetato de butila	4,06	3,72	3,31	4,67	3,44
Acetato de isoamila	3,68	3,42	3,05	4,27	3,19
N-amil metil cetona	3,89	3,85	2,47	4,00	3,31
O-xileno	3,84	3,55	2,95	3,87	
Alcool isoamílico	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Foram observadas correlações significativas entre as razões de inclinação para oxina e ditiol com as razões de velocidade de aspiração e razões de viscosidade dos solventes. Com o complexo Mo-tiocianato de amônio houve correlação significativa com a razão de viscosidade mas não houve com a razão de velocidade de aspiração, isto devido à extração parcial do complexo por alguns dos solventes. Os coeficientes de correlação calculados foram os seguintes: RI-oxina X RA = 0,847<sup>±</sup>; RI-oxina X RV = 0,878 RI-ditiol X RA = 0,901<sup>±</sup>; RI-ditiol X RV = 0,931<sup>±</sup>; RI-tiocianato X RA = 0,865; RI-tiocianato X RV = 0,904<sup>±</sup>.

Pelas relações existentes, pode-se concluir que a velocidade de aspiração e viscosidade do solvente são os principais fatores que condicionam diferentes sensibilidades dos solventes. Esse fato foi também comprovado por CULP et al. (1971) na extração do complexo cobre-oxina com diversos solventes orgânicos. Examinando-se porém, a relação entre velocidade de aspiração e viscosidade dos solventes, verifica-se a existência de uma correlação negativa altamente significativa ( $r = -0,976^{±}$ ). Isso induz então à conclusão de que a viscosidade é o fator principal na determinação da sensibilidade, uma vez que a velocidade de aspiração é dependente da viscosidade.

Pode-se ainda observar, pelos dados do quadro 10, que os valores das razões de inclinação são em geral maiores que os valores da razão de velocidade de aspiração ou da razão de viscosidade, porque representam não só os efeitos desses fatores, mas também a soma de todos os demais, tensão superficial, pres-

são de vapor e combustibilidade do solvente.

Depois de definidas as relações entre os fatores estudados, pela comparação das sensibilidades dos diversos solventes e ainda pela maior facilidade de trabalho que oferece, o metil isobutil cetona foi selecionado para a extração dos complexos de molibdênio com ditiol, oxina e tiocianato de amônio, e foi utilizado em todos os ensaios feitos posteriormente.

#### 4. Sensibilidade da determinação de molibdênio em solventes orgânicos

Conforme foi observado no item III.1., a sensibilidade para a determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica é muito baixa para soluções aquosas. O máximo de sensibilidade que se conseguiu foi de 1,31  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção com chama de óxido nitroso-acetileno e queimador de 5 cm de comprimento. Com expansão de 10 vezes na escala normal do aparelho, a sensibilidade foi de 0,10  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção. Mesmo nessas condições, a sensibilidade é insuficiente para a determinação de molibdênio em extratos aquosos de plantas e de solos. Por essa razão houve necessidade do emprego da técnica de extração de complexos em solventes orgânicos para concentrar o elemento e aumentar a sensibilidade.

Após o estabelecimento dos melhores complexantes, das

condições de reação de cada um e do solvente mais apropriado, procurou-se determinar a faixa de concentração ótima para cada complexante. Foram obtidas curvas de Ringbom, segundo AYRES (1949), relacionando-se as porcentagens de absorção com os logaritmos das concentrações. Para a construção das curvas, os complexos de molibdênio com oxina, ditiol, APDC e tiocianato de amônio foram extraídos com 5 ml de MIBK. As concentrações de molibdênio no solvente orgânico eram 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0 e 50,0 ppm. Após a extração e separação das fases, procedeu-se à determinação das porcentagens de absorção no espectrofotômetro de absorção atômica, na escala normal, com expansões de 2X, 5X, 10X e traçaram-se as curvas da figura 5.

A amplitude do método para cada complexante foi determinada limitando-se a faixa de concentração entre 15 e 65% de absorção, de acordo com SLAVIN (1968). O quadro 11 reúne as amplitudes calculadas a partir da figura 5.

Pela observação da figura 5 e dos dados do quadro 11, pode-se concluir que todos os complexantes podem ser usados, tendo em vista a sensibilidade. Com expansão 10X da escala, a faixa de maior exatidão na determinação de molibdênio ocorre de 0,15 a 0,62 ppm, ou de 0,75 a 3,10 microgramas por 5 ml do solvente orgânico. A sensibilidade com essa expansão de escala é de 0,01  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção. Desse modo, conseguiu-se um aumento de mais de 100 vezes na sensibilidade em relação a determinação de molibdênio em soluções aquosas, sem expansão de escala.

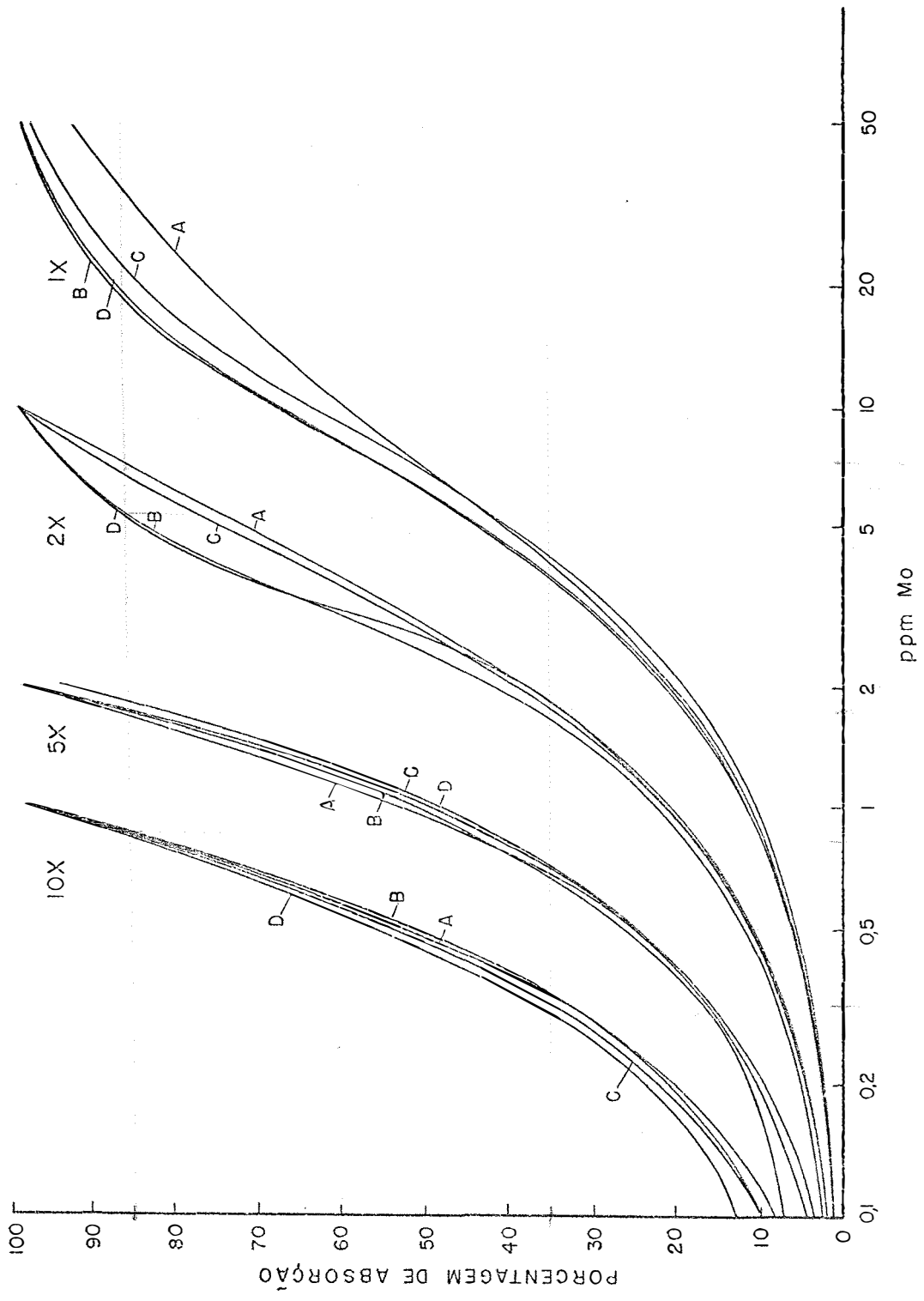


Figura 5 - Amplitude da determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica em metil isobutil cetona, com diversos complexantes e expansões de escala. A - Pirrolidina ditiocarbamato de amônio. B - Ditiol. C - Oxina. D - Tiocianato de amônio.



Quadro 11. - Amplitude de maior exatidão para a determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica, usando quatro complexantes e extração com MIBK

Expansão da escala	Amplitudes para os complexantes				Amplitudes médias
	APDC	Ditiol	Oxina	Tiocianato	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1X	1,5-12	1,4-9,5	1,5-9,8	1,4-9,5	1,45-10,20
2X	0,7-4,3	0,7-3,7	0,7-4,1	0,7-3,9	0,69-4,00
5X	0,28-1,3	0,29-1,3	0,3-1,3	0,3-1,3	0,29-1,30
10X	0,15-0,62	0,16-0,64	0,15-0,62	0,12-0,60	0,15-0,62

## 5. Interferentes

Na determinação de molibdênio usando a técnica de extração de complexos em solventes orgânicos podem ocorrer algumas interferências, quando a avaliação é feita por espectrofotometria de absorção atômica. A interferência de determinados íons está relacionada com a seletividade do agente complexante, condições de reação na fase aquosa e tipo do solvente.

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos de diversos íons sobre a complexação do molibdênio com APDC, ditiol, oxina e tiocianato de amônio, nas condições de reação já estabelecidas, usando como solvente metil isobutil cetona.

### 5.1 Pirrolidina ditiocarbamato de amônio

O complexante pirrolidina ditiocarbamato de amônio é um reagente pouco específico. Pode ser usado para a complexação de diversos metais. Assim, ALLAN (1961) complexou cobre em extratos de plantas e de solos, MANSELL (1965) extraiu complexos de bismuto, cádmio, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco, com metil isobutil cetona. MANSELL & EMEL (1965) complexaram cromo, molibdênio e manganês. Além desses elementos, muitos outros têm sido complexados com esse reagente numa faixa ampla de pH na fase aquosa.

BUTLER & MATHEWS (1966) extraíram o complexo Mo-APDC com metil isobutil cetona para determinação de molibdênio em amostras de água, plantas e silicatos. Estudaram a influência de diversos íons sobre a determinação, sendo o ferro na fase aquosa o principal interferente, mesmo quando em pequenas quantidades. Por esse motivo, a interferência do ferro foi aqui estudada detalhadamente, procurando-se verificar as possíveis formas de sua eliminação.

A partir de volumes de 50 ml de soluções aquosas com pH 2, contendo ferro em diversas quantidades e molibdênio nas quantidades de 2,5 e 25 microgramas, procedeu-se à extração do molibdênio por complexação com 5 ml de solução a 1% de APDC e solubilização com 5 ml de MIBK. Na fase orgânica determinou-se a absorção para o molibdênio e na fase aquosa, o ferro remanes-

cente, calculando-se a seguir a parte do ferro co-extraído. Esses resultados são apresentados no quadro 12.

A presença de 1000 microgramas de ferro não afetou a determinação de molibdênio. A partir de 5000 microgramas houve uma redução na absorbância das soluções de molibdênio. Formou-se um precipitado negro de ferro com APDC, sendo o ferro total ou parcialmente co-extraído com o molibdênio na fase orgânica.

Quadro 12. - Influência do ferro (III) sobre a absorção do molibdênio extraído pelo sistema APDC/MIBK

Molibdênio	Ferro(III)	LOX %Abs.	Absorbância	Ferro co-extraído
ppm	µg			µg
0,5	0	49,9	--	0
0,5	500	47,3	--	500
0,5	1000	49,2	--	1000
0,5	5000	8,2	--	4783
0,5	10000	1,1	--	3800
5,0	0	--	0,230	0
5,0	500	--	0,233	500
5,0	1000	--	0,230	1000
5,0	5000	--	0,106	4464
5,0	10000	--	0,033	4170

Foram verificadas três possibilidades de eliminação da interferência do ferro: abaixamento do pH da solução aquosa, redução do íon férrico e complexação do ferro com ácido cítrico.

No quadro 13, são apresentados os resultados obtidos na determinação de molibdênio em presença de ferro, em diferentes valores de pH na fase aquosa.

Em valores de pH mais baixos, houve menor interferência do ferro nas absorvâncias, contudo sem se constituir numa forma de eliminar essa interferência. A medida que o pH decresceu, houve menor co-extração de ferro. Verificou-se uma correlação negativa altamente significativa entre as absorvâncias do molibdênio e a quantidade de ferro co-extraído (coeficiente de correlação =  $-0,973^{***}$ ).

Quadro 13. - Efeito do pH da fase aquosa, na presença de ferro (III), sobre a absorvância do molibdênio extraído pelo sistema APDC/MIBK

Molibdênio	pH	Ferro(III)	Absorvância	Ferro co-extraído
ppm		µg		µg
5,0	0	5000	0,178	2460
5,0	0,5	5000	0,160	3047
5,0	1,0	5000	0,157	3366
5,0	1,5	5000	0,122	3915
5,0	2,0	5000	0,081	4554
5,0	2,0	0	0,220	0

O quadro 14 mostra os resultados obtidos a partir da complexação de molibdênio com APDC, na presença de ferro reduzido pelo ácido ascórbico, extraído com MIBK. Foram determinadas as porcentagens de absorção na escala 10X para os extratos contendo 2,5 µg de Mo por 5 ml de solvente e as absorbâncias para os extratos com 25 µg de Mo.

Observa-se que a co-extração de ferro ocorre também quando o íon se encontra na forma reduzida, registrando-se um decréscimo na absorção do complexo de molibdênio extraído.

Quadro 14. - Efeito do ferro reduzido pelo ácido ascórbico na absorção do molibdênio extraído pelo sistema APDC/MIBK

Molibdênio	Ferro	Sol.1% ác. ascórbico	10X %Abs.	Absorbância	Ferro co- extraído
ppm	µg	ml			µg
0,5	0	0	52,6	-	0
0,5	0	5	52,6	-	0
0,5	1000	5	47,3	-	1000
0,5	5000	5	17,7	-	4557
0,5	10000	5	12,6	-	5040
5,0	0	0	-	0,220	0
5,0	0	5	-	0,212	0
5,0	1000	5	-	0,220	1000
5,0	5000	5	-	0,083	4538
5,0	10000	5	-	0,062	4605

A pré-complexação do ferro com ácido cítrico também não impediu sua precipitação na presença de APDC para quantidades acima de 5000 microgramas.

Em virtude da dificuldade de eliminação da interferência do ferro, esse complexante foi abandonado.

## 5.2. Oxina

A extração de complexos de molibdênio com oxina em clorofórmio já foi bastante estudada por outros autores. GENTRY & SHERRINGTON (1950) extraíram completamente o molibdênio numa faixa de pH entre 1,5 e 5,6, em clorofórmio contendo 1% de oxina. WHITE (1968) relacionou numa tabela todos os elementos extraídos por complexação pela oxina em clorofórmio.

BUTLER & MATHEWS (1966) extraíram o complexo Mo-oxina com metil isobutil cetona, a partir de solução aquosa com pH 1. Nessas condições, a presença de diversos elementos não afetou a determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica. Os elementos estudados foram: Mg, Ca, K, Al, Cr, Mn, Ni, Co e Fe.

CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969) estudaram a influência de diversos íons na extração de 2 microgramas de molibdênio contidos em 100 ml de água. Não observaram nenhuma interferência dos seguintes íons: Na, Ca, Mg, Cu(II), Ni, Al, Cr(III), Mn(II), Co(II),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OAc}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Vanádio(V) e ferro(III)

aumentaram a absorção de molibdênio, enquanto Cr(VI) e W(VI) diminuíram-na. Essas interferências foram eliminadas pelo efeito redutor do ácido ascórbico.

Para o estudo dos interferentes, foram selecionados alguns elementos que podem ser extraídos na mesma faixa de pH do molibdênio (WHITE, 1968) e outros normalmente presentes em extratos de materiais vegetais e de solos.

Os extratos do complexo de molibdênio no solvente orgânico foram obtidos a partir de soluções contendo 2,5 e 25 microgramas de molibdênio e diversos cátions na forma de soluções de metais, sais e óxidos puros para análise. Ajustaram-se as soluções aquosas a pH 2, com soluções diluídas de  $H_2SO_4$  e  $NH_4OH$  destilado. Procedeu-se à extração do complexo de molibdênio com 5 ml de MIBK, contendo 1% de oxina, por agitação dos funis de separação durante 2 minutos. Após a separação das fases determinou-se o molibdênio na fase orgânica. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 15.

Dos elementos estudados, apenas o ferro(III), tungstênio e vanádio apresentaram alguma interferência na complexação de molibdênio com oxina.

No quadro 16 aparecem os efeitos de quantidades menores de vanádio e tungstênio na extração do molibdênio.

Quadro 15. - Influência de diversos cátions na absorção do molibdênio extraído pelo sistema oxina/MIK

Cátion	Quantidade adicionada µg	10X % Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
-	-	49,5	0,270
Ca <sup>2+</sup>	10000	51,1	0,269
Cu <sup>2+</sup>	1000	52,7	0,270
Mg <sup>2+</sup>	5000	51,0	0,268
Mn <sup>2+</sup>	1000	52,4	0,271
Ni <sup>2+</sup>	1000	50,8	0,267
Al <sup>3+</sup>	5000	51,6	0,272
Bi <sup>3+</sup>	1000	52,8	0,272
Cr <sup>3+</sup>	1000	50,1	0,268
Ti <sup>4+</sup>	1000	50,9	0,272
V <sup>5+</sup>	1000	40,7	0,223
W <sup>6+</sup>	1000	57,9	0,315
Fe <sup>3+</sup>	5000	52,4	0,238
Fe <sup>3+</sup>	10000	51,7	0,220



Quadro 16. - Influência de tungstênio e vanádio na absorção do molibdênio extraído pelo sistema oxina/MIBK

Tungstênio	Vanádio	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
µg	µg		
0	0	49,5	0,234
50	0	49,5	0,231
100	0	48,6	0,234
0	50	50,8	0,236
0	100	51,6	0,235

Nessas quantidades, o efeito desses elementos é desprezível, não se constituindo por isso em problema na análise de plantas e de solos.

O Fe(III) apesar de apresentar uma interferência relativamente pequena na absorção do molibdênio, praticamente impossibilita a análise pela formação de um intenso precipitado preto que impede a visualização da separação das fases. Essa interferência foi detalhadamente estudada, com o objetivo de se impedir a formação do precipitado.

O abaixamento do pH da solução aquosa a valores menores de 1 evitou a precipitação do ferro, porém, houve menor extração de molibdênio. Nessas condições, na presença de 5000 µg de ferro e 25 µg de molibdênio, houve uma redução de 80% na ab-

sorbância. Esse recurso, entretanto, foi usado por BUTLER & MATHEWS (1966).

CHAU & LUM-SHUE-CHAN (1969) eliminaram a interferência do Fe(III) por redução com ácido ascórbico. Neste trabalho, procurou-se empregar esse procedimento, extraíndo-se 2,5 e 25µg de Mo, em presença de quantidades variáveis de ferro, na ausência e na presença de ácido ascórbico (5 ml de solução a 1%), com 5 ml de metil isobutil cetona contendo 1% de oxina. Os resultados desse experimento são apresentados no quadro 17.

Pelos dados obtidos, pode-se observar que as absorvâncias das soluções contendo 5 ppm de Mo foram mais baixas na presença de 5000 e 10000 µg de ferro na ausência de ácido ascórbico, entretanto o mesmo não ocorreu com os extratos contendo 0,5 ppm. Em ambos os casos, porém, houve formação de um intenso precipitado de ferro sem distinção das fases aquosa e orgânica. Na presença de ácido ascórbico, não houve qualquer interferência sobre a absorção do molibdênio. Não houve também precipitação nem co-extração do ferro.

Na presença de quantidades relativamente elevadas de ferro (50 ou 100 mg), a grande quantidade de redutor empregada provocou a redução do Mo(VI), prejudicando a sensibilidade do método.

A seguir estudou-se a interferência dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , juntando-se às soluções aquosas 50 e mg de cada ânion, na forma dos ácidos correspondentes. Para os

ânions  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  foram juntadas diversas quantidades. O pH das soluções aquosas foi ajustado a 2 com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  destilado. As quantidades de molibdênio presentes eram 2,5 e 25 microgramas e foram extraídas com 5 ml de metil isobutil cetona contendo 1% de oxina, por agitação durante 2 minutos. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 18.

Quadro 17. - Influência do ferro na absorção do molibdênio extraído pelo sistema oxina/MIBK na ausência e na presença de ácido ascórbico

Molibdênio ppm	Sem ácido ascórbico				Com ácido ascórbico			
	Ferro $\mu\text{g}$	10X %Abs.	absor- bância	Ferro <sup>⊗</sup> $\mu\text{g}$	10X %Abs.	Absor- bância	Ferro <sup>⊗</sup> $\mu\text{g}$	
0,5	0	58,3	--	0	58,3	--	0	
0,5	100	61,7	--	85	56,2	--	0	
0,5	500	63,0	--	455	56,5	--	58	
0,5	1000	63,2	--	380	56,0	--	35	
0,5	5000	61,7	--	1500	57,8	--	10	
0,5	10000	60,8	--	600	58,9	--	0	
5,0	0	--	0,292	0	--	0,292	0	
5,0	100	--	0,292	85	--	--	--	
5,0	500	--	0,284	480	--	--	--	
5,0	1000	--	0,286	695	--	0,290	200	
5,0	5000	--	0,258	2250	--	0,286	450	
5,0	10000	--	0,238	1600	--	0,293	1200	

⊗ Quantidade de ferro co-extraído na fase orgânica

Quadro 18. - Influência de alguns ânions sobre a absorção do molibdênio extraído pelo sistema oxina/MIBK

Anion	Quantidade adicionada e.mg	10X % Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
-	-	55,3	0,272
Cl <sup>-</sup>	50	56,6	0,269
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	57,6	0,280
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	53,7	0,267
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	50	34,2	0,068
	20	54,0	0,264
	10	56,0	0,267
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50	64,5	0,326
	20	63,9	0,317
	10	63,1	0,317
	1	58,4	0,273
	0,1	55,9	0,271

O anion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, na concentração de 50 e.mg por 50 ml de solução na fase aquosa deprimiu a absorção do molibdênio, enquanto o ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> em concentrações acima de 1 e.mg provocou um aumento na absorção em virtude de seu efeito oxidante sobre o molibdênio.

### 5.3. Ditiol

Por se tratar de um reagente pouco seletivo (SANDELL, 1959), algumas interferências devem ser esperadas na determinação do molibdênio quando se emprega a reação com o tolueno-3,4-ditiol. Na determinação colorimétrica, diversos autores têm citado a influência de alguns íons. GLÓRIA (1964) fez uma revisão sobre os trabalhos relacionados com o assunto e estudou detalhadamente a influência de diversos íons. O ferro(III) e o cobre(II) provocaram maior interferência, enquanto o vanádio e o tungstênio interferiram quando presentes em quantidades acima de 200 e 100 microgramas, respectivamente. STANTON & HARDWICK (1967), verificaram interferências de ferro(III), cobre(II), tungstênio, arsênio, antimônio e selênio. Na determinação por espectrofotometria de absorção atômica, DELAUGHTER (1965) fez referência à eliminação da interferência de ferro(III) e de cloro, na análise de salmouras.

A seleção dos íons para estudo de interferentes baseou-se nos resultados dos trabalhos já citados e nos possíveis interferentes da determinação de molibdênio em soluções aquosas por espectrofotometria de absorção atômica (RAMAKRISHNA et al., 1969).

Procedeu-se à extração do ditiolato de molibdênio com metil isobutil cetona a partir de soluções aquosas contendo cada um dos íons relacionados no quadro 19. A solução aquosa foi sempre 1,2N em HCl. Para 2,5 µg de Mo foram usados 2 ml de so-

lução de ditiol a 0,2% e para 25 microgramas, 5 ml da mesma solução. As quantidades dos íons presentes e seus efeitos na absorção do molibdênio são apresentados no quadro 19. A fase aquosa tinha um volume final de 50 ml e a extração do complexo foi feita com 5 ml de MIBK.

Quadro 19. - Influência de alguns cátions na absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK

Catíon	Quantidade adicionada µg	10X % Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
-	-	51,0	0,237
Ba <sup>2+</sup>	1000	51,7	0,242
Ca <sup>2+</sup>	10000	51,7	0,243
Cu <sup>2+</sup>	500	39,5	0,158
Cd <sup>2+</sup>	1000	53,0	0,244
Sr <sup>2+</sup>	1000	50,0	0,239
Mn <sup>2+</sup>	5000	49,8	0,241
Al <sup>3+</sup>	5000	52,7	0,240
Fe <sup>3+</sup>	5000	27,7	0,218
Si <sup>4+</sup>	1000	51,5	0,240
V <sup>5+</sup>	500	51,1	0,244
W <sup>6+</sup>	500	51,5	0,239

Os cátions Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> foram os principais interferentes na complexação do molibdênio com ditiol, na determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

Os procedimentos utilizados para eliminação da interferência do íon férrico baseiam-se sempre na redução do citado íon. Vários autores utilizaram a técnica proposta por CLARK & AXLEY (1955), ou seja, redução do íon férrico com iodeto de potássio e oxidação do iodo com tiosulfato de sódio. Esse procedimento, entretanto, de acordo com GLÓRIA (1964), pode provocar também a redução do molibdênio o que implica na necessidade da adição de ferro às soluções padrão de molibdênio e às amostras com baixo teor de ferro. No mesmo trabalho, o autor preconiza a eliminação da interferência do ferro por redução com ácido ascórbico.

No quadro 20 são apresentados os resultados do estudo da interferência do ferro na determinação de molibdênio, complexado com ditiol e extraído com metil isobutil cetona, por espectrofotometria de absorção atômica.

As reações se processaram em meio de HCl 1,2N. Na presença de 2,5 µg de Mo foram usados 2 ml de solução de ditiol a 0,2% e para 25 µg de Mo foram usados 5 ml da mesma solução de ditiol. Juntaram-se as soluções padrão de ferro nas quantidades especificadas no quadro 20. Numa série, adicionaram-se 5 ml de solução de ácido ascórbico para redução do íon férrico. Na outra não foi adicionado ácido ascórbico. Além da determinação da absorção atômica do molibdênio na fase orgânica, foi determinado o ferro remanescente na fase aquosa e calculada a quantidade co-extraída com o molibdênio na fase orgânica.

A presença de até 1000 µg de íon férrico em 50 ml de

Quadro 20. - Influência do ferro na absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK, na ausência e na presença de ácido ascórbico

Molib- dênio	Sem ácido ascórbico				Com ácido ascórbico				
	Ferro	10X	%Abs.	Absor- bância	Ferro <sup>‡</sup>	10X	%Abs.	Absor- bância	Ferro <sup>‡</sup>
ppm	µg				µg				µg
0,5	0	52,0	-	0	51,6	-	0	0	0
0,5	100	52,0	-	58	-	-	-	-	-
0,5	500	53,0	-	150	-	-	-	-	-
0,5	1000	51,4	-	86	-	-	-	-	-
0,5	5000	27,7	-	1470	52,1	-	-	450	450
0,5	10000	23,2	-	7240	52,1	-	-	0	0
5,0	0	-	0,264	0	-	0,265	0	0	0
5,0	100	-	0,264	52	-	-	-	-	-
5,0	500	-	0,265	284	-	-	-	-	-
5,0	1000	-	0,264	148	-	-	-	-	-
5,0	5000	-	0,243	1107	-	0,266	600	600	600
5,0	10000	-	0,153	5196	-	0,265	800	800	800

<sup>‡</sup> Quantidade de ferro co-extraído na fase orgânica



solução aquosa não interferiu na determinação do molibdênio. Nas quantidades de 5000 e 10000 microgramas provocou uma depressão na absorbância do molibdênio. Na presença de ácido ascórbico como redutor não houve precipitação do ferro nem interferência sobre a determinação do molibdênio.

A eliminação da interferência provocada pela presença de quantidades mais elevadas de ferro(III), pôde ser feita com maiores quantidades de ácido ascórbico. A presença de 10 ml de solução de ácido ascórbico a 10% na fase aquosa, eliminou a interferência de 100 mg de Fe(III), sem reduzir a absorbância do molibdênio.

No quadro 21 são apresentados os resultados do estudo da interferência do cobre na determinação do molibdênio, complexo com ditiol e extraído com metil isobutil cetona.

As reações se processaram em meio de HCl 1,2N. Na presença de 2,5 µg de Mo foram usados 2 ml de solução de ditiol a 0,2% e para 25 µg de Mo foram usados 5 ml da mesma solução de ditiol. Juntaram-se as soluções padrão de cobre nas quantidades que aparecem no quadro 21, o volume foi completado a 50 ml e procedeu-se à extração do complexo com 5 ml de MIBK, por agitação durante 1 minuto. Após a separação das fases, determinou-se, na fase orgânica, a porcentagem de absorção com expansão 10X de escala para os extratos com 0,5 ppm de Mo e as absorbâncias do molibdênio para os extratos com 5 ppm de Mo.

Quadro 21. - Efeito do cobre na absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK

Cobre μg	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
0	44,0	0,217
50	38,3	0,211
100	25,8	0,145
500	34,1	0,156
1000	38,6	0,208

Na presença de cobre houve formação de um precipitado cinza escuro e uma depressão na absorção do molibdênio. A ação do cobre é mais pronunciada que a do ferro e também desuniforme em relação a sua concentração na fase aquosa.

A tiouréia tem sido usada para eliminar a interferência do cobre por alguns autores (AGRINSKAYA & PETRASHEN, 1963; GLÓRIA, 1964). Neste trabalho, procurou-se determinar a quantidade de tiouréia necessária para eliminar a interferência do cobre. A reação foi feita em meio de HCl 1,2N na presença de 2,5 μg de Mo num volume final de 50 ml de solução aquosa, sendo o complexo extraído com 5 ml de MIBK. As quantidades de tiouréia e de cobre empregadas, assim como os resultados obtidos estão no quadro 22.

Quadro 22. - Efeito da tiouréia, na fase aquosa, em presença de cobre, sobre a absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK

Cobre $\mu\text{g}$	Tiouréia adicionada g	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo
0	0,0	54,2
200	0,0	36,0
200	0,1	53,3
200	0,2	53,5
200	0,5	52,6
500	0,0	49,8
500	0,1	55,1
500	0,2	54,1
500	0,5	56,0

Como se observa, a interferência do cobre foi eliminada com qualquer das quantidades de tiouréia usadas. Nos trabalhos seguintes usou-se 0,2 g de tiouréia para complexação do cobre.

No quadro 23 estão reunidos os efeitos do ácido ascórbico, tiouréia, ferro, cobre e suas interações, sobre a absorção de 2,5  $\mu\text{g}$  de Mo quando complexado pelo ditiol e extraído com 5 ml de MIBK.

Quadro 23. - Influência de ácido ascórbico, tiouréia, ferro, cobre e suas interações na absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK

Ferro	Cobre	Sol.a 10% de ác. ascórbico	Sol. a 10% de tiouréia	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo
µg	µg	ml	ml	
0	0	0	0	54,2
0	0	5	0	54,2
0	0	0	2	53,8
0	0	5	2	54,1
5000	0	0	0	41,1
5000	0	5	0	52,0
5000	0	0	2	48,9
5000	0	5	2	53,5
0	200	0	0	36,0
0	200	5	0	35,3
0	200	0	2	53,3
0	200	5	2	53,5
5000	200	0	0	17,4
5000	200	5	0	35,9
5000	200	0	2	50,0
5000	200	5	2	54,2

Tanto o ácido ascórbico como a tiouréia nas concen-

trações empregadas não têm qualquer efeito sobre a absorção do molibdênio. O ferro e o cobre, como já havia sido verificado, deprimem a absorção. Não há possibilidade do uso de um só reagente, ácido ascórbico ou tiouréia, para eliminar as duas interferências. Na presença de 5 ml de solução a 1% de ácido ascórbico e 2 ml de solução de tiouréia a 10% não houve interferência de 5000 microgramas de ferro e de 200 microgramas de cobre.

Procurou-se a seguir determinar a influência dos aníons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  sobre a absorção do complexo Mo-di-tiol extraído com MIBK. As soluções aquosas continham 50 e. mg de cada anion na forma dos respectivos ácidos, sempre em meio de HCl 1,2N. Para os aníons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  foram colocados 10, 20 e 50 e. mg. As concentrações dos demais reagentes foram as mesmas já usadas nos trabalhos anteriores. Após a extração do complexo, determinou-se a absorção do molibdênio. Os resultados são apresentados no quadro 24.

A absorção do molibdênio não foi afetada pela presença, na fase aquosa de 50 e. mg dos aníons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , enquanto com essa mesma quantidade os aníons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  deprimiram a absorção em virtude de seu efeito oxidante destruindo o complexo. Quantidades menores de 20 e. mg de  $\text{NO}_3^-$  e 10 e. mg de  $\text{ClO}_4^-$  não afetaram a absorção do molibdênio.

Quadro 24. - Influência de alguns ânions na absorção do molibdênio extraído pelo sistema ditiol/MIBK .

Anion	Quantidade adicionada e.mg	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
-	-	54,7	0,254
$SO_4^{2-}$	50	56,4	0,252
$PO_4^{3-}$	50	56,4	0,255
$NO_3^-$	50	51,5	0,233
	20	53,1	0,250
	10	55,5	0,255
$ClO_4^-$	50	41,2	0,180
	20	53,6	0,236
	10	54,6	0,258

#### 5.4. Tiocianato de amônio

Poucas são as interferências que ocorrem na determinação de molibdênio na forma de complexo com o tiocianato, em virtude da boa seletividade desse reagente.

Na determinação colorimétrica de molibdênio pela formação de complexo com o tiocianato, em geral não há citação de interferentes (HURD & ALLEN, 1935; DICK & BINGLEY, 1946;

CROUTHAMEL & JOHNSON, 1954; GLÓRIA, 1963; DUVAL, 1971). Entretanto, LOUNAMAA (1965), num estudo em que investigou a influência de diversos elementos, W, Co, V, Ti, Nb, Cu, Cr, Ni e Mn sobre essa determinação, observou um pequeno desvio positivo na cor do complexo em presença de elevadas concentrações de W mais V.

HOOVER & DUREN (1967) citam como possíveis interferentes na complexação de molibdênio pelo KCNS, os agentes oxidantes  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Esses autores determinaram o molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica após solubilização do complexo com álcool isoamílico.

A seleção dos possíveis íons interferentes sobre a complexação e extração do molibdênio com tiocianato de amônio baseou-se no trabalho de RAMAKRISHNA et al. (1969), sobre as interferências que ocorrem na determinação de molibdênio em soluções aquosas.

Foram preparadas soluções aquosas contendo 2,5 e 25  $\mu\text{g}$  de Mo, na presença dos diversos íons, 10 ml de solução de HCl 6N, 3 ml de solução a 5% de tiocianato de amônio e 1 ml de solução a 10% de cloreto estanhoso. O volume foi completado a 50 ml e procedeu-se a extração do complexo com 5 ml de metil isobutil cetona por agitação durante 1 minuto. Para os extratos contendo 2,5  $\mu\text{g}$  de Mo foram determinadas as porcentagens de absorção com expansão de 10 vezes da escala normal do aparelho. Para os extratos com 25  $\mu\text{g}$  de Mo foram determinadas as absorbâncias. As quantidades dos íons interferentes e os resul-

tados obtidos são apresentados no quadro 25.

Quadro 25. - Influência de alguns cátions na absorção do molibdênio extraído pelo sistema tiocianato de amônio/MIEK

Cátion	Quantidade adicionada	10X %Abs. de 0,5 ppm Mo	Absorbância de 5 ppm Mo
	µg		
-	-	51,0	0,243
Ca <sup>2+</sup>	10000	51,2	0,243
Ba <sup>2+</sup>	1000	50,2	0,243
Sr <sup>2+</sup>	1000	50,5	0,243
Cd <sup>2+</sup>	1000	50,6	0,242
Al <sup>3+</sup>	5000	48,9	0,240
Si <sup>4+</sup>	1000	52,3	0,242
Fe <sup>2+</sup>	50000	51,0	0,243
Fe <sup>2+</sup>	100000	52,0	0,243

Nenhum dos íons estudados apresentou qualquer interferência sobre a determinação do molibdênio.

A presença de 50 e. mg dos ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na fase aquosa, não interferiu na determinação do molibdênio. O ânion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> na quantidade de 50 e. mg provocou uma depressão na absorção, sendo desprezível o efeito de 20 e. mg.

Na presença do íon Fe<sup>3+</sup> houve uma depressão acentuada



na absorção do molibdênio, em virtude de seu efeito oxidante impedindo a redução do Mo(VI). Quando a quantidade desse íon era inferior a 10 mg, sua redução foi feita com 1 ml. de solução a 10% de cloreto estanhoso. Na presença de quantidades mais elevadas de  $Fe^{3+}$  procedeu-se uma redução prévia desse íon com solução de ácido ascórbico e a seguir reduziu-se o Mo(VI) com o cloreto estanhoso. A presença de quantidades variáveis de ácido ascórbico na fase aquosa não modificou a absorção do molibdênio. Esse procedimento foi utilizado na determinação de molibdênio em extratos de solos, pois diminui a possibilidade de obstrução do queimador em presença de grandes quantidades de cloreto estanhoso.

## 6. Aplicação do método na análise de plantas e de solos

Após a realização dos estudos até aqui descritos, procurou-se determinar a precisão e a exatidão do método quando aplicado na análise de materiais vegetais e de solos.

### 6.1. Precisão e exatidão na análise de plantas

Foram escolhidas cinco amostras de plantas que apresentavam grande variação nos teores de molibdênio. Para cada amostra foram preparados quatro extratos correspondentes a uma quantidade de 5,000 g de amostra em 50 ml de solução. Desse

volume, usou-se metade para estudo de precisão e na outra metade foi adicionada uma quantidade conhecida de molibdênio para estudo da exatidão do método.

Na análise de plantas foram empregados três complexantes de molibdênio, o ditiol, a oxina e o tiocianato de amônio. Os resultados obtidos pelos três complexantes foram comparados estatisticamente.

#### 6.1.1. Preparo do extrato

Procedeu-se à incineração de 5,000 g de material vegetal, seco e moído, a 500 °C durante uma noite toda. As cinzas depois de frias foram umedecidas com água desmineralizada. Juntaram-se 5 ml de solução de HCl 6N e secou-se em banho-maria.

Para a complexação com ditiol e tiocianato de amônio, o extrato foi retomado com solução de HCl 6N, filtrado para balão volumétrico de 50 ml e completou-se o volume mantendo-se uma concentração final de HCl 2,4N. Para a complexação com oxina, o extrato foi retomado com solução 2N de HCl, para uma concentração final de HCl 0,8N, também num volume de 50 ml.

#### 6.1.2. Determinação do molibdênio complexado com ditiol

Foram transferidas duas porções de 25 ml de cada extrato para dois funis de separação de 125 ml. Num deles foram

adicionados 5 ml de uma solução contendo 0,1 µg de Mo por ml. O volume dos dois foi completado a 45 ml. Juntou-se a seguir 1 ml de solução de ácido ascórbico a 5%, 2 ml de solução de tiouréia a 10%, agitando-se após a adição de cada reagente. Finalmente adicionaram-se 2 ml de solução de ditiol a 0,2% e deixou-se reagir durante 10 minutos. Procedeu-se à extração do complexo com 5 ml de metil isobutil cetona por agitação durante 1 minuto. As concentrações de molibdênio foram determinadas por comparação a uma curva padrão obtida em condições semelhantes.

#### 6.1.3. Determinação do molibdênio complexado com tiocianato de amônio

Procedeu-se da mesma forma que para o ditiol. Os volumes foram completados a 45 ml, juntando-se a seguir 3 ml de solução de tiocianato de amônio a 5%, 1 ml de solução de cloreto estanhoso a 10%, agitando-se sempre depois da adição de cada reagente. O complexo foi extraído por agitação durante 1 minuto com 5 ml de metil isobutil cetona, determinando-se o molibdênio na fase orgânica por comparação com padrões que receberam tratamento semelhante.

#### 6.1.4. Determinação do molibdênio complexado com oxina

Duas porções de 25 ml de cada extrato foram transfe-

ridas para copos de 100 ml. Num deles juntou-se 0,5 µg de molibdênio. A cada copo juntou-se 1 ml de solução de ácido ascórbico a 5%, o volume foi ajustado a 40 ml aproximadamente e o pH acertado para 2 com soluções diluídas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  destilado e de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As soluções foram em seguida transferidas para funis de separação de 125 ml, onde se procedeu à extração do complexo de molibdênio, juntando-se 5 ml de metil isobutil cetona contendo 1% de oxina. Agitou-se durante 2 minutos e determinou-se o molibdênio na fase orgânica.

#### 6.1.5. Resultados obtidos

No quadro 26 são apresentadas as médias obtidas na análise dos extratos das diversas plantas para cada complexante usado.

Na análise de variância dos resultados individuais obteve-se um valor de F de 2,64, não significativo, o que implica numa igualdade de comportamento para os três complexantes, isto é, não existe diferença entre os resultados obtidos por qualquer dos três complexantes.

A precisão da determinação de molibdênio em plantas pela complexação com os três reagentes usados pode ser avaliada pelos coeficientes de variação obtidos. A melhor precisão foi conseguida com a oxina, coeficiente de variação de 1,32%, embora para o ditíol e para o tiocianato de amônio também tenham

side baixos, 3,28 e 3,49% respectivamente.

Quadro 26. - Determinação de molibdênio em plantas, complexado com ditiol, tiocianato de amônio e oxina. Médias de quatro repetições

Amostra	Concentrações médias de molibdênio para os três complexantes		
	Ditiol	Tiocianato	Oxina
	ppm	ppm	ppm
Folha de café	0,09	0,09	0,10
Folha de batata	0,23	0,23	0,22
Parte aérea de repolho	0,10	0,10	0,09
Folha de soja	0,64	0,63	0,66
Folha de banana	0,42	0,42	0,44
Médias, ppm	0,296	0,294	0,302
C.V. %	3,28	3,49	1,32

A exatidão do método foi avaliada através da recuperação do molibdênio adicionado aos extratos. O quadro 27 resume os resultados obtidos. São apresentadas as quantidades de molibdênio determinadas no extrato na ausência e na presença de 0,5 µg de Mo. A partir desses resultados foram calculadas as porcentagens de recuperação do molibdênio adicionado. Os resultados representam médias de quatro repetições.

Quadro 27. - Recuperação de molibdênio adicionado a extratos de amostras de plantas. Quantidade adicionada, 0,5  $\mu\text{g}$

Complexante	amostra	Molibdênio determinado na		
		amostra	amostra + adição	Recuperação
		$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%
Ditiol	Café	0,23	0,75	103
	Batata	0,57	1,07	100
	Repolho	0,24	0,73	99
	Soja	1,60	2,11	100
	Banana	1,06	1,57	101
Tiocianato de amônio	Café	0,23	0,75	103
	Batata	0,59	1,12	103
	Repolho	0,24	0,76	103
	Soja	1,58	2,13	102
	Banana	1,06	1,55	99
Oxina	Café	0,25	0,77	103
	Batata	0,55	1,07	102
	Repolho	0,24	0,72	97
	Soja	1,65	2,11	98
	Banana	1,10	1,64	102

Os resultados mostram recuperações próximas de 100% para a quantidade de molibdênio adicionada. Isso permite dizer

que o método apresenta boa exatidão para qualquer um dos complexantes utilizados.

## 6.2. Precisão e exatidão na análise de solos

Foram selecionadas quatro amostras constituídas de horizontes superficiais de quatro grandes grupos de solos do Estado de São Paulo. As amostras foram coletadas para análise de micronutrientes, secas ao ar, passadas através de peneira de plástico de 2 mm de malha e em seguida moídas em gral de ágata.

Na análise de solos foi empregado apenas um complexante, tiocianato de amônio, pela maior seletividade que este reagente apresenta em relação à oxina e ao ditiol. A eliminação da interferência do íon férrico foi feita pela sua redução com ácido ascórbico, porque se todo o ferro fosse reduzido com cloreto estanhoso, a quantidade exigida desse reagente seria suficiente para provocar obstrução do queimador. O cloreto estanhoso foi usado para reduzir o molibdênio, após a redução do ferro com ácido ascórbico.

### 6.2.1. Estudo da precisão

Procedeu-se à digestão de 1,000 g de amostra com ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico, de acordo com a marcha analítica descrita por CATANI et al. (1970). Depois de digerido, o resíduo foi retomado com solução de HCl(1+3) e

filtrado para funis de separação. Juntaram-se 5 ml de solução de ácido ascórbico a 10%, 3 ml de solução de  $\text{NH}_4\text{CNS}$  a 5%, 1 ml de solução de cloreto estanhoso a 10%, agitando-se após a adição de cada reagente. O volume final foi de 50 ml, 1,2N em HCl. O complexo de molibdênio foi extraído por agitação durante 1 minuto com 5 ml de MIBK e o molibdênio determinado na fase orgânica por comparação com padrões obtidos de forma semelhante. Para cada amostra foram feitas cinco determinações. Os resultados são apresentados no quadro 28.

Quadro 28. - Determinação de molibdênio em solos, complexado com tiocianato de amônio e extraído com MIBK. Médias de 5 repetições

Amostra	Concentrações médias de molibdênio		C.V.
	ppm		%
Podzolizado de Lins e Marília var. Marília	0,23	± 0,00	3,09
Latossolo Vermelho Escuro-orto	2,51	± 0,03	3,03
Latossolo Vermelho Amarelo-orto	2,10	± 0,01	1,06
Terra Roxa Estruturada	2,08	± 0,01	0,90

O coeficiente de variação geral do experimento, obtido através da análise de variância dos resultados individuais, foi de 2,31%, podendo-se assim considerar boa a precisão do método.



## 6.2.2. Estudo da exatidão

Foram preparados três extratos de 1,000 g de material com volume final de 50 ml, pela mesma técnica já citada. Para o solo Podzolizado de Lins e Marília, usaram-se 2,000 g de amostra. Após o preparo, cada extrato foi dividido em duas porções e numa delas adicionou-se 1,0 µg de Mo. Procedeu-se à determinação do molibdênio através da formação de complexo com tiocianato de amônio para as duas frações dos extratos e calculou-se a quantidade recuperada. Os resultados apresentados no quadro 29 representam médias de três repetições.

Quadro 29. - Recuperação de molibdênio adicionado a extratos de amostras de solos. Quantidade adicionada, 1,0 µg

Amostra	Quantidade de material	Molibdênio determinado na		Recuperação
		amostra	amostra + adição	
	g	µg	µg	%
Latossolo Vermelho Escuro-orto	0,5	1,25	2,28	103
Podzolizado de Lins e Marília var. Marília	1,0	0,23	1,20	97
Latossolo Vermelho Amarelo-orto	0,5	1,04	2,02	98
Terra Roxa Estruturada	0,5	1,03	2,04	101

Praticamente houve total recuperação do molibdênio adicionado aos extratos, indicando a boa exatidão do método aplicado.

## IV - CONCLUSÕES

Os dados permitiram tirar as seguintes conclusões:

a) A sensibilidade da determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica foi muito baixa para soluções aquosas (1,31  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção e 0,10  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção para expansão de escala de 10 vezes). Isso impediu a determinação desse elemento diretamente em extratos aquosos de plantas e de solos. A fim de aumentar a sensibilidade, empregou-se a técnica de extração de complexos com solventes orgânicos.

b) Os melhores complexantes, tendo em vista a sensibilidade foram: tiocianato de potássio, ditiol, oxina, pirrolidina ditiocarbamato de amônio e cupferron.

c) Metil isobutil cetona foi o solvente que proporcionou maior sensibilidade quando o molibdênio foi extraído na forma de complexos com ditiol, oxina ou tiocianato de amônio. A determinação foi cerca de nove vezes mais sensível nesse solvente orgânico, quando se comparou com a mesma concentração de molibdênio em água. A sensibilidade foi de 0.01  $\mu\text{g/ml/1\%}$  de

absorção, com expansão de escala de 10 vezes.

d) O ferro revelou-se importante interferente na complexação do molibdênio com pirrolidina ditiocarbamato de amônio. A eliminação dessa interferência não foi conseguida pelo abaixamento do pH, redução do ferro e nem pela complexação com ácido cítrico.

e) Na complexação com oxina, entre os cátions, o ferro foi o principal interferente, pela formação de intenso precipitado negro, dificultando a visualização da separação das fases. A interferência de até 10 mg de ferro pôde ser eliminada por redução com ácido ascórbico. Entre os ânions, o perclorato provocou um aumento na absorbância do complexo, quando presente em quantidades acima de 1 e. mg.

f) A presença de 100 mg de ferro no estado reduzido não alterou a absorção do molibdênio complexado pelo tiocianato de amônio. Nenhuma outra interferência foi observada para esse complexante.

g) Na complexação com ditiol, os cátions ferro(III) e cobre(II) foram os principais interferentes. A interferência de até 10 mg de ferro(III) foi eliminada com 5 ml de solução de ácido ascórbico a 1%. Para 500 µg de cobre(II), a interferência foi eliminada com 0,2 g de tiouréia. A ação oxidante de 50 e. mg dos íons nitrato e perclorato provocou a destruição do complexo. Quantidades menores de 20 e. mg não alteraram a absorção.

h) Na aplicação do método em análise de plantas, não

houve diferença nos resultados obtidos pelos três complexantes usados, ditiol, oxina e tiocianato de amônio. A precisão foi muito boa. Os coeficientes de variação foram de 1,32% para a oxina, 3,28% para o ditiol e 3,49% para o tiocianato de amônio. A exatidão, avaliada pela recuperação de molibdênio adicionado a soluções de amostras de plantas, também foi muito boa, 97 a 103% de recuperação.

i) Na determinação de molibdênio total em solos, o complexante usado foi o tiocianato de amônio, em virtude de sua maior seletividade. O coeficiente de variação foi de 2,31% e a recuperação foi de 97 a 103%, indicando boas precisão e exatidão do método.

## V - RESUMO

O método de determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica foi estudado em alguns de seus aspectos. Merecem destaque a sensibilidade e tipos de chama para soluções aquosas, complexantes, solventes, sensibilidade para solventes orgânicos, interferentes e aplicação do método à análise de plantas e de solos.

A sensibilidade do método foi muito baixa quando aplicado a soluções aquosas, tanto para chama de ar-acetileno como para chama de óxido nitroso-acetileno (1,31  $\mu\text{g/ml}/1\%$  de absorção). Esse fato impossibilitou a determinação do molibdênio diretamente em extratos aquosos de solos e de plantas e exigiu a concentração do elemento através da extração de complexos em solventes orgânicos.

Entre os complexantes, os que proporcionaram maior sensibilidade do método foram: tiocianato de potássio, oxina, ditiol, pirrolidina ditiocarbamato de amônio e cupferron.

Metil isobutil cetona foi o solvente que revelou maior sensibilidade para os diversos complexos de molibdênio, sendo cerca de nove vezes mais sensível do que a água para a mesma

concentração de molibdênio. Usando-se esse solvente para a extração dos complexos de molibdênio com pirrolidina ditiocarbamato de amônio, ditiol, oxina e tiocianato de amônio, obteve-se em média uma sensibilidade de  $0,01 \mu\text{g/ml/1\%}$  de absorção, com expansão de 10 vezes na escala normal de medida do aparelho. A faixa ótima de determinação de molibdênio para esses complexantes foi entre 0,15 e 0,62 ppm, ou seja, de 0,75 a  $3,10 \mu\text{g}$  de molibdênio em 5 ml do solvente orgânico.

O ferro(III) foi o principal interferente para os complexantes já citados. A interferência foi eliminada por redução do ferro, exceto quando o complexante era pirrolidina ditiocarbamato de amônio, caso em que não se encontrou um meio de eliminar a interferência. O cobre(II) interferiu na complexação do molibdênio com ditiol, sendo a interferência eliminada com tiouréia.

Na determinação de molibdênio em plantas, o uso dos complexantes ditiol, oxina e tiocianato de amônio proporcionou resultados semelhantes. Para a determinação de molibdênio total em solos usou-se como complexante apenas tiocianato de amônio, porquanto para esse reagente não haviam problemas de interferentes, principalmente de ferro. Tanto a precisão como a exatidão do método de determinação de molibdênio por espectrofotometria de absorção atômica, quando aplicado à análise de materiais vegetais e de solos, foram muito boas.

## VI - SUMMARY

Determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry

Some aspects of the determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry were studied. The sensitivity in aqueous solutions for two types of flame was determined. Furthermore, the use of complexing agents and solvents, the sensitivity in organic solvents and the application of the method for plant and soil analysis were examined.

The sensitivity was very low in aqueous solutions for air-acetylene flame and nitrous oxide-acetylene flame (1,31  $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$  absorption). This fact made the determination of molybdenum directly in aqueous extracts of soils and plants impossible, thus requiring concentration of the element through a solvent extraction technique.

Among several complexing agents tested, the highest sensitivity in the determination of molybdenum was obtained with potassium thiocyanate, oxine, dithiol, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate and cupferron.

The solvent that gave best sensitivity for the several

complexing agents was methyl isobutyl ketone. For the same concentration of molybdenum the determination was about nine times more sensitive in this solvent than in water. In the solvent extraction of molybdenum complexes with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, dithiol, oxine and ammonium thiocyanate in methyl isobutyl ketone, the average sensitivity was  $0,01 \mu\text{g/ml}/1\%$  absorption with 10X scale expansion. The optimum range for molybdenum determination was found to be between 0,15 and 0,62 ppm, corresponding to 0,75 and 3,10  $\mu\text{g}$  of molybdenum in 5 ml of the organic solvent.

Iron(III) was the most important interfering cation. Its action could be prevented by reducing iron(III) to iron(II) for all complexing agents, except ammonium pyrrolidine dithiocarbamate. The interference of copper(II) in the reaction with dithiol was suppressed with thiourea.

For the determination of molybdenum in plants similar results were obtained with the complexing agents dithiol, oxine and ammonium thiocyanate. For the determination of total molybdenum in soils ammonium thiocyanate was used as complexing agent. Both precision and accuracy of the method were found to be good for plant and soil analysis.



## VII - LITERATURA CITADA

- AGRINSKAYA, N.A. & PETRASHEN, V.I. Study of the reaction of molybdenum with toluene-3,4--dithiol. Trudy Novocherk. Politekh. Inst. 143:35-44, 1963 (original não consultado, citado em Analyt. Abstr. 11:1709, 1964).
- ALLAN, J.E. The determination of copper by atomic absorption spectrophotometry. Spectrochim. Acta 17:459-466, 1961.
- \_\_\_\_\_ The use of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. Spectrochim. Acta 17:467-473, 1961.
- ARNON, D.I. & STOUT, P.R. Molybdenum as an essential element for higher plants. Plant Physiol. 14:599-602, 1939.
- AYRES, G.H. Evaluation of accuracy in photometric analysis. Analyt. Chem. 21:652-657, 1949.
- BOWEN, H.J.M. Trace elements in biochemistry. London, Academic Press, 1966. 241p.
- BUTLER, L.R.P. & MATHEWS, P.M. The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. Analytica chim. Acta 36:319-327, 1966.

- BUSEV, A.I. & RUDZIT, G.P. Extraction photometric determination of molybdenum with tiron. Zhur. Anal. Khim. 19:569-573, 1964. (original não consultado, citado em Analyt. Abstr. 12:4513, 1965).
- CATANI, R.A., ALCARDE, J.C. & FURLANI, P.R. A determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções, de molibdênio do solo. Anais Esc. sup. Agric. "Luiz Queiroz" 27: 171-180, 1970.
- CHAPMAN, H.D. & PRATT, P.F. Methods of analysis for soils, plants and waters. Riverside, University of California, 1961. 309p.
- CHAU, Y.K. & LUM-SHUE-CHAN, K. Atomic absorption determination of microgram quantities of molybdenum in lake waters. Analytica chim. Acta 48:205-212, 1969.
- CLARK, L.J. & AXLEY, J.H. Molybdenum determination in soils and rocks with dithiol. Analyt. Chem. 27:2000-2003, 1955.
- CROUTHAMEL, C.E. & JOHNSON, C.E. Thiocyanate spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten. Analyt. Chem. 26:1284-1291, 1954.
- CULP, J.H., WINDHAM, R.L. & WHEALY, R.D. Atomic absorption spectrophotometry of copper with select organic solvents after extraction from aqueous solution with 8-hydroxyquinoline. Analyt. Chem. 43:1321-1324, 1971.

DAVID, D.J. Atomic absorption spectrophotometric determination of molybdenum and strontium. *Nature* 187:1109, 1960.

\_\_\_\_\_ The determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst* 86:730-740, 1961.

\_\_\_\_\_ The suppression of some interferences in the determination of molybdenum by atomic absorption spectroscopy in an air-acetylene flame. *Analyst* 93:79-82, 1968.

DEAN, J.A. & LADY, J.H. Application of organic solvent extraction to flame spectrophotometry. Determination of iron in nonferrous alloys. *Analyt. Chem.* 27:1533-1536, 1955.

DELAUGHTER, B. The determination of sub ppm concentrations of chromium and molybdenum in brines. *Atomic Absorption Newsletter* 4:273-275, 1965.

DHARMA RAO, P. Determination of molybdenum in geological materials. *Atomic Absorption Newsletter* 10:118-119, 1971.

DICK, A.T. & BINGLEY, J.B. Molybdenum-thiocyanate complex. *Nature* 158:516-517, 1946.

DUVAL, L. Le dosage du molybdène dans les végétaux. Examen des divers procédés de détermination. Mise au point d'une méthode colorimétrique au thiocyanate. *Annls. agron.* 22: 127-147, 1971.

GENTRY, C.H.R. & SHERRINGTON, L.G. Extraction and photometric estimation of some metals with 8-hydroxyquinoline. *Analyst* 75:17-21, 1950.

GLÓRIA, N.A. Sobre uma modificação na determinação do molibdênio em plantas. Anais Esc. sup. Agric. "Luiz Queiroz" 20: 3-12, 1963.

\_\_\_\_\_ O método colorimétrico do ditioil na determinação do molibdênio. Tese de doutoramento. Piracicaba, E.S.A. "Luiz de Queiroz", 1964. 109p. (Mimeografado)

GOLDSCHMIDT, V.M. Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 1958. 730p.

GOLDSTEIN, G., MANNING, D.L. & MENIS, O. Spectrophotometric determination of molybdenum as the quercetin complex in an benzoin-oxime-chloroform-ethyl alcohol medium. Analyt. Chem. 30:539-542, 1958.

HAMENCE, J.H. A new test for the detection of molybdenum and tungsten. Analyst 65:152-154, 1940.

HEALY, W.B. & McCABE, W.J. Extraction of submicrogram amounts of molybdenum with cupferron-chloroform using molybdenum-99. Analyt. Chem. 35:2117-2119, 1963.

HOOVER, W.L. & DUREN, S.C. Determination of molybdenum in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. J. Ass. off. anlyt. Chem. 50:1269-1273, 1967.

HURD, L.C. & ALLEN, H.O. Colorimetric determination of molybdenum. A study of variables involved. Ind. Engeng. Chem. analyt. Edn. 7:396-398, 1935.

HUTCHISON, D. The determination of molybdenum in geological

materials by a combined solvent-extraction-atomic absorption procedure. *Analyst* 97:118-123, 1972.

JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis*. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, 1958. 498p.

JOHNSON, C.M. & ARKLEY, T.H. Determination of molybdenum in plant tissue. *Anlyt. Chem.* 26:572-574, 1954.

KALT, M.B. & BOLTZ, D.F. Ultraviolet spectrophotometric study of the determination of cadmiun, cobalt, bismuth and molybdenum by the pyrrolidine dithiocarbamate method. *Anlyt. Chem* 40:1086-1091, 1968.

KAZUAKI, K. & KURODA, R. A combined ion-exchange spectrophotometric method for the determination of molybdenum and tungten in sea water. *Analytica Chim. Acta* 46:23-30, 1969.

KERBYSON, J.D. & RATSKOWSKI, C. Some interferences in the determination of molybdenum by atomic absorption. *Can. Spectroscopy* 15:3-8, 1970.

KIRKBRIGHT, G.F., PETERS, M.K. & WEST, T.S. Determination of small amounts of molybdenum in niobium and tantalum by atomic absorption spectroscopy in a nitrous oxide-acetylene flame. *Analyst* 91:705-708, 1966.

\_\_\_\_\_, SMITH, A.M. & WEST, T.S. Rapid determination of molybdenum in alloy steels by atomic absorption spectroscopy in a nitrous-oxide-acetylene flame. *Analyst* 91:700-704, 1966.

- LOUNAMAA, N. The absorptiometric determination of molybdenum as molybdenum(V) thiocyanate in steel. *Analytica chim. Acta* 33:21-35, 1965.
- MAECK, W.J., KUSSY, M.E. & REIN, J. Radiochemical determination of molybdenum by solvent extraction. *Analyt. Chem.* 33: 237-238, 1961.
- MANSELL, R.E. Notes on the extraction of manganese with chelating agents and MIBK. *Atomic Absorption Newsletter* 4: 276-277, 1965.
- \_\_\_\_\_ & EMMEL, H.W. Trace-metal extractions from brine with APDC and oxine. *Atomic Absorption Newsletter* 4:365-366, 1965.
- MARKLE, G.E. & BOLTZ, D.F. Ultraviolet absorption spectrum of molybdenum thiocyanate complex. *Analyt. Chem.* 25:1261-1262, 1953.
- MAYNARD, A.M. & LOOSLI, J.K. *Nutrição animal*. Rio de Janeiro, Liv. Freitas Bastos, 1966. 550p.
- MOSTYN, R.A. & CUNNINGHAM, A.F. Determination of molybdenum in ferrous alloys by atomic absorption spectrometry. *Analyt. Chem.* 38:121-123, 1966.
- PEYVE, Ya.V. Biochemistry of molybdenum. *Soviet Soil Sci.* 1:34-47, 1969.
- RAMAKRISHNA, T.V., WEST, P.W. & ROBINSON, J.W. The determination of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. *Analy-*

- tica chim. Acta 44:437-439, 1969.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, T.H.G. Geochemistry. Chicago, University of Chicago Press, 1968. 912p.
- RANN, C.S. & HAMBLY, A.N. Distribution of atoms in an atomic absorption flame. Analyt. Chem. 37:879-884, 1965.
- RILEY, J.P. & TAYLOR, D. The use of chelating ion exchange in the determination of molybdenum and vanadium in sea water. Analytica chim. Acta 41:175-178, 1968.
- SANDELL, E.B. Colorimetric determination of traces of metals. 3<sup>rd</sup> ed. New York, Interscience, 1959. 1032p. (Chemical Analysis 3)
- SLAVIN, W. Atomic absorption spectroscopy. New York, Interscience, 1968. 307p.
- SPLITZNER, R. Sobre a microdeterminação do molibdênio. Arquivos de Biologia e Tecnologia 7:69-101, 1952.
- STANTON, R.E. & HARDWICK, A.J. The colorimetric determination of molybdenum in soils and sediments by zinc dithiol. Analyst 92:387-390, 1967.
- SWAINE, D.J. The trace element content of soils. Farnham Royal, Commonwealth Agricultural Bureaux, 1955. 306p. (Technical communication 48)
- VINOGRADOV, A.P. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. New York, Consultants Bureaux Inc, 1959. 209p.

- WALKER, C.R., VITA, O.A. & SPARKS, R.W. Determination of antimony, iron and molybdenum in nickel or uranium by atomic absorption spectroscopy. *Analytica chim. Acta* 47:1-7, 1969.
- WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, The Chemical Rubber Co, 1970.
- WHITE, J.C. Solvent extraction. In: WELCHER, F.J. ed. Standard methods of chemical analysis. 6<sup>th</sup> ed. Princeton, Van Nostrand, 1968. V. 2-A, p181-200.
- WHILSON, A.M. & McFARLAND, O.K. Quantitative conversion of molybdate to Mo(V) by the stannous chloride-perchlorate reaction and spectrophotometric determination as tripropylmethylammonium oxytetrathiocyanatomolybdate(V). *Analyt. Chem.* 36:2488-2493, 1964.
- YATIRAJAM, V. & RAM, J. Separation of molybdenum from several interfering elements by tribenzylamine extraction of its thiocyanate. *Analytica chim. Acta* 59:381-387, 1972.