O MÉTODO COLORIMÉTRICO DO DITIOL NA DETERMINAÇÃO DO MOLIBDÊNIO

NADIR ALMEIDA DA GLÓRIA
Engenheiro-Agrônomo
10ª Cadeira - Química Analítica
E.S.A. "Luiz de Queiroz"
U.S.P.

Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz"
para obtenção do título de
"Doutor em Agronomia"

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - BRASIL
Setembro de 1964

A MEUS PAIS

A MINHA ESPÔSA

AGRADECIMENTOS

Ao Professor RENATO A. CATANI pela orientação, conselhos, sugestões e revisão do texto.

Às demais pessoas que direta ou indiretamente prestaram seu valioso auxílio.

À Fundação Rockefeller e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela doação de aparelhos, reativos e outros materiais.

ÍNDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO 1

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

3 - PARTE EXPERIMENTAL 5

3.1 - Estudo experimental do método. 5

3.1.1 - Constituição do composto colorido . . 5

3.1.2 - Reativo, sua preparação, concentração, estabilidade e modo de emprêgo. . . . 13

3.1.2.1 - Estudo da concentração do reativo. . 15

3.1.2.2 - Quantidade do reativo a ser empregada. 18

3.1.3 - Velocidade da reação 19

3.1.3.1 - Influência da concentração do reativo. 21

3.1.3.2 - Influência da temperatura. 21

3.1.3.3 - Influência do cátion ferroso 23

3.1.3.4 - Influência da concentração de diversos ácidos. 23

3.1.4 - Escolha do solvente e do comprimento de onda. 24

3.1.4.1 - Estudo de diversos solventes 26

3.1.4.2 - Escolha do comprimento de onda . . . 34

3.1.5 - Concentração de diversos ácidos e sua influência na formação do complexo 35

3.1.5.1 - Influência do ácido clorídrico . . . 36

3.1.5.2 - Influência do ácido sulfúrico. . . . 37

3.1.5.3 - Influência dos ácidos nítrico e perclórico 38

3.1.5.4 - Influência da mistura de ácidos. . . 39

3.1.6 - Estabilidade do complexo 41

3.1.7 - Influência de diversos ions. 42

3.1.7.1 - Influência do cátion férrico 45

3.1.7.2 Influência do íon cúprico 55

3.1.7.3 - Influência conjunta dos cátions férrico e cúprico 58

3.1.7.4 - Influência do íon alumínio 61

3.1.7.5 - Influência dos ions cálcio e magnésio 62

3.1.7.6 - Influência do ion vanadato 63

3.1.7.7 - Influência do cátion zinco 66

3.1.7.8 - Influência do cátion manganês. . . . 67

3.1.7.9 - Influência do cátion titânio 69

3.1.7.10 - Influência do ion cobaltoso 70

3.1.7.11 - Influência do ion tungstato 71

3.1.8 - Sensibilidade do método e relação entre densidade ótica dos extratos e concentração de molibdênio nas soluções 74

3.1.9 - Eficiência do método na determinação do molibdênio em soluções puras . . . 81

3.2 - Estudo da aplicação do método. 88

3.2.1 - Determinação de molibdênio em vegetais 88

3.2.2 - Determinação de molibdênio total em solos 91

4 - CONCLUSÕES 96

5 - RESUMO 100

6 - SUMMARY 103

7 - BIBLIOGRAFIA CITADA 105

AGRADECIMENTOS

ÍNDICE DOS QUADROS

QUADRO 1 - Relação entre ditiol e molibdênio na formação do ditiolato de molibdênio 9

QUADRO 2 - Determinação do pêso molecular mínimo do complexo ditiol-molibdênio em função da quantidade de molibdênio no precipitado . . . 12

QUADRO 3 - Variação na concentração do ditiol, em função do tempo decorrido após o preparo da solução 17

QUADRO 4 - Comparação entre as densidades óticas obtidas com soluções de ditiol conservadas de maneiras diferentes. 18

QUADRO 5 - Influência da quantidade de ditiol na velocidade da reação entre essa substância e o molibdênio 19

QUADRO 6 - Influência da temperatura e do cátion ferroso sôbre a velocidade da reação entre ditiol e molibdênio 22

QUADRO 7 - Influência da concentração de diversos ácidos sôbre a velocidade da reação 24

QUADRO 8 - Estudo da quantidade necessária do solvente para a extração do ditiolato de molibdênio. . 33

QUADRO 9 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido clorídrico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio 37

QUADRO 10 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido sulfúrico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio 38

QUADRO 11 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido nítrico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio 39

QUADRO 12 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido perclórico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio 40

QUADRO 13 - Influência da mistura de diversos ácidos em diferentes concentrações sôbre a formação do complexo 40

QUADRO 14 - Estudo da estabilidade do ditiolato de molibdênio 42

QUADRO 15 - Influência do íon férrico sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol, quando se usa 2 e 3 ml da solução de ditiol a 0,2% . . 48

QUADRO 16 - Influência de quantidades de ferro trivalente entre 100 e 300 miligramas na determinação de molibdênio pelo ditiol. 49

QUADRO 17 - Influência do iodeto de potássio e do tiossulfato de sódio, na determinação do molibdênio pelo método do ditiol. 50

QUADRO 18 - Influência do ácido ascórbico na determinação do molibdênio pelo ditiol. I - Eliminação da interferência do ferro trivalente, por redução dêste cátion com ácido ascórbico . . 52

QUADRO 19 - Influência do ácido ascórbico na determinação do molibdênio pelo ditiol. II - Verificação da redução do molibdênio em diversos níveis dêsse elemento 54

QUADRO 20 - Influência do cobre cúprico sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol 57

QUADRO 21 - Uso de redutores para eliminar a interferência do cobre sôbre a determinação de molibdênio pelo ditiol 57

QUADRO 22 - Uso da tiouréia para eliminar a interferência do cobre sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol 59

QUADRO 23 - Influência do cobre II e ferro III na determinação do molibdênio 60

QUADRO 24 - Influência do íon alumínio na determinação do molibdênio pelo ditiol 62

QUADRO 25 - Influência dos ions cálcio e magnésio na determinação de molibdênio pelo ditiol, quando se usa ácido ascórbico e tiouréia para eliminar interferência. 64

QUADRO 26 - Influência do ânion vanadato na determinação de molibdênio pelo ditiol 65

QUADRO 27 - Influência do zinco sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol 67

QUADRO 28 - Influência do manganês sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol. 68

QUADRO 29 - Influência do titânio sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol 70

QUADRO 30 - Influência do íon cobaltoso na determinação do molibdênio pelo ditiol 72

QUADRO 31 - Influência do tungstênio sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol. . . 73

QUADRO 32 - Relação entre densidade ótica e quantidade de molibdênio. Comparação entre o método do ditiol conforme é proposto para vegetais e solos e o método do tiocianato-cloreto estanoso 80

QUADRO 33 - Relação entre densidade ótica e quantidade de molibdênio 81

QUADRO 34 - Determinação de molibdênio em solução contendo diversos interferentes, I - Solução sintética A 87

QUADRO 35 - Determinação de molibdênio em solução contendo diversos interferentes, II - Solução sintética B 87

QUADRO 36 - Resultados da determinação de molibdênio em vegetais. I - Recuperação no mesmo extrato 90

QUADRO 37 - Resultados da determinação de molibdênio em vegetais. II - Recuperação em extratos diferentes 92

QUADRO 38 - Resultados da determinação de molibdênio total em solos 94

o o o o o

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1 - Curvas de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com acetato de butila 8

FIGURA 2 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, dissolvido em acetato de butila, quando extraido por solvente e por centrifugação. . . 11

FIGURA 3 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4 ml de acetato de butila 28

FIGURA 4 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4 ml de tetracloreto de carbono . 29

FIGURA 5 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4 ml de acetato de amila 30

FIGURA 6 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4 ml de solução de tetracloreto de carbono e acetato de butila 31

FIGURA 7 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4 ml da solução de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico 32

FIGURA 8 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidade de molibdênio obtida no espectrofotômetro Beckmann B, com a técnica proposta para análise de vegetais 82

FIGURA 9 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio obtida em colorímetro Klett-Summerson, conforme técnica proposta para análise de vegetais 83

FIGURA 10 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio obtida em espectrofotômetro Beckmann B, conforme a técnica proposta para a análise do solo . . . 84

FIGURA 11 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio obtida em colorímetro Klett-Summerson, conforme técnica proposta para análise de solo 85

1. INTRODUÇÃO

O molibdênio é um elemento de ocorrência generalizada, porém quase sempre em pequenas porcentagens. Na litosfera, a concentração média de molibdênio é de 2,3 ppm, apesar de que alguns autores chegaram a encontrar 15 ppm do citado elemento em rochas igneas (GOLDSCHMIDT, 1954).

A distribuição geoquímica do elemento em questão, revela a associação quase que constante de seu mineral mais importante, a molibdenita (MoS_2), com as principais rochas ácidas, isto é, granitos, sienitos e gnais. (GOLDSCHMIDT, 1954).

Além de aparecer na forma de sulfetos, na molibdenita, ocorre na forma de molibdato na wulfenita ($PbMoO_4$) e powelita ($CaMoO_4$) e ainda na forma de trióxido na molibdita (MoO_3) e na ilsemanita ($SO_3.MoO_3.5H_2O$)(PASCAL, 1932).

No solo, de acôrdo com DAVIES (1956), o molibdênio apresenta-se na forma do íon molibdato adsorvido ao complexo coloidal, como constituinte da matéria orgânica ou ainda em formas solúveis, sendo que neste caso, seu teor só apresenta alguma significação quando se trata de solos alcalinos. Segundo o mesmo autor, a presença de molibdênio, ocluso em óxidos cristalizados, representa a fração restante dêsse elemento no solo.

A concentração de molibdênio no solo é variável. BEAR (1957), sugere um teor de 1 a 3 ppm, enquanto que JACKSON (1958), dá como sendo de 1 a 10 ppm a concentração mais comum dêsse elemento no solo.

Conforme GOLDSCHMIDT (1954), a água do mar apresenta de 0,001 a 0,005% de molibdênio, isto é, aproximadamente de 10 a 50 ppm.

A importância biológica do molibdênio está ligada à nutrição de plantas e animais.

Quanto a seu papel na nutrição animal, sabe-se que êle toma parte em uma metalo-proteina, a xantina oxidase (HAWK et al 1954).

SHERIHA et al (1961), verificaram em experimentos com carneiros, que o molibdênio é essencial para o crescimento animal. Êsses mesmos autores, observaram que uma concentração de 0,01 ppm do citado elemento, na ração de carneiros, é suficiente para suas necessidades.

Doses elevadas de molibdênio apresentam-se tóxicas para animais ruminantes e não ruminantes (DICK, 1956).

Para os animais ruminantes, já é conhecido o fato de que a toxidez do molibdênio está ligada à sua relação com o metabolismo do cobre (DICK, 1956). Êste mesmo autor relata que os efeitos tóxicos do molibdênio foram verificados em várias regiões, onde as concentrações de molibdênio nas pastagens variava de 15 a 300 ppm.

Para os vegetais, a essencialidade do molibdênio é um fato comprovado, se bem que sua função ainda não esteja totalmente esclarecida. Está, porém, demonstrado o seu papel saliente na fixação do nitrogênio, pelas leguminosas e sua participação na redução de nitrato a nitritos (EVANS, 1956).

Os valores encontrados na análise de vegetais são muito amplos, variando com a parte da planta, com a espécie vegetal, com o clima, solo e outros fatôres. JACKSON (1958) apresenta como sendo de 0,1 a 47 ppm a concentração de molibdênio encontrada em vegetais.

Vê-se, pois, que o molibdênio ocorre em rochas, solos, plantas e animais em concentrações muito baixas, o que exige métodos analíticos de elevada sensibilidade, para sua determinação.

Dentre os métodos analíticos de determinação do molibdênio, providos da sensibilidade desejada, destacam-se os de natureza físico-química.

Dos métodos físico-químicos serão considerados apenas os métodos colorimétricos, por apresentarem sensibilidade favorável, serem mais fáceis e utilizarem aparelhamento mais acessível aos laboratórios.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de diversos aspectos do método colorimétrico de determinação do molibdênio, que se fundamenta na reação dêste elemento com o 4-metil, 1-2 dimercapto benzeno, usualmente conhecido por ditiol.

Assim, para êste fim, foram estudados os seguintes aspectos do método: constituição provável do composto colorido, a influência de diversos fatôres na formação do complexo, a sua estabilidade, a interferência de diversos íons, a sensibilidade do método e sua aplicação na análise de diversos materiais.

o o o o o

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O 4 metil-1,2-dimercaptobenzeno, também conhecido como tolueno 3,4 ditiol ou simplesmente ditiol, foi proposto como reagente qualitativo para vários metais, por CLARK (1936). Porém, o uso de ditiol como reativo para o molibdênio foi preconizado inicialmente por HAMENCE (1940).

A partir de 1940, diversos autores relataram aspectos da reação entre o citado reagente e o molibdênio, porém sempre em reações analíticas qualitativas. Assim, MILLER & LOWE (1940) descrevem a reação entre ditiol e molibdênio, ao mesmo tempo que propõem o uso de solvente, a fim de separar o complexo formado. O solvente proposto por êsses autores era o acetato de butila.

MILLER (1941, 1944) relatou estudos sôbre a reação entre o reagente em aprêço e o molibdênio, tungstênio e cério.

BAGSHAVE & TRUMAN (1947) fizeram estudos a respeito da formação do complexo entre ditiol e molibdênio e ditiol e tungstênio, assim como examinaram a possibilidade da separação dos compostos formados.

Após os trabalhos mencionados, que podem ser classificados como iniciais, inúmeras têm sido as contribuições ao estudo do método que se baseia na citada reação.

WELLS & PEMBERTON (1947) propuzeram um método de determinação do molibdênio em aço, baseado na reação em aprêço.

A determinação do molibdênio em material orgânico, por êsse método, foi proposta por BICKFORD et al (1948). Logo a seguir PIPER & BECKWITH (1948) sugeriram um método de determinação de molibdênio em plantas, usando o ditiol em solução alcalina, como reativo mais importante.

SHORT (1951) desenvolveu o método para aplicação na determinação de molibdênio em titânio.

Até êsse trabalho, muitos aspectos da reação, principalmente quando utilizada em determinações quantitativas, não estavam suficientemente esclarecidas. Assim ALLEN & HAMILTON(1952) estudaram o método sôbre diversos aspectos e concluiram que o ferro intensificava a côr do complexo.

Nesse mesmo período, WILLIAMS (1955), sugeriu um método de determinação do molibdênio em solos, baseado na reação com

ditiol. O método proposto por êsse autor, conforme será examinado oportunamente, era moroso e susceptível a vários erros. Porém, CLARK & AXLEY (1955), também propuzeram um método de determinação de molibdênio em solos e rochas, baseado na já citada reação.

No método proposto por êsses autores, a marcha analítica já era bastante simplificada e as possibilidades de erros haviam sido diminuidas.

A estrutura mais provável do complexo, que se forma pela reação entre o ditiol e o molibdênio era desconhecida até a publicação do trabalho de GILBERT (1956), trabalho êsse que será adiante comentado. Êsse autor realizou o mais completo trabalho acêrca das variáveis que influenciam o método, assim como um estudo a respeito da mais provável contribuição do composto colorido.

Os trabalhos feitos a seguir eram baseados nos estudos anteriores, já citados, e em sua grande maioria, visando a determinação de molibdênio nos mais diversos materiais.

Assim, STONHILL (1958) determinou tungstênio e molibdênio em pigmentos de dióxido de titânio, aplicando o método em apreço.

BINGLEY (1959), simplificou o método visando a análise de vegetais.

ASHBROOK (1959) determinou molibdênio em trióxido de urânio pelo método em questão.

O ditiol reage com inúmeros metais e sendo assim, é um reativo de grandes possibilidades em química analítica. Isso pode ser observado no trabalho de CLARK & NEVILLE (1959), que além de citar inúmeras reações entre o ditiol e vários metais, fez comentários sôbre o seu uso como reativo analítico. Essa contribuição de CLARK & NEVILLE (1959) apresenta-se como um subsídio muito útil para o estudo dos íons interferentes ao método em aprêço.

No Brasil, o método já bastante simplificado, tem sido usado em laboratórios de análise foliar, conforme LOTT et al(1961).

STEPANOVA & YAKUNINA (1962) utilizaram o método na análise de molibdênio em rochas, enquanto que HOBART & HURLEY (1962) empregaram o método na determinação de molibdênio e tungstênio em nióbio.

BINGLEY (1963) melhorou a técnica da análise, com seus estudos a respeito da eliminação de interferências.

Conforme se observa, a revisão bibliográfica realizada é de natureza geral e sumária, pretendendo-se ampliá-la oportunamente ao início de cada ítem a ser estudado.

3. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental do presente trabalho constará de um estudo sôbre diversos aspectos do método do ditiol e a sua aplicação, visando-se principalmente a análise de vegetais e solos.

3.1 - Estudo experimental do método

Nesta primeira parte serão estudados os seguintes aspectos do método: constituição do composto colorido; preparação, conservação, concentração e modo de emprêgo do reativo; velocidade da reação; escolha do solvente e do comprimento de onda; influência da acidez sôbre a formação do complexo; estabilidade do composto formado e interferência de diversos íons.

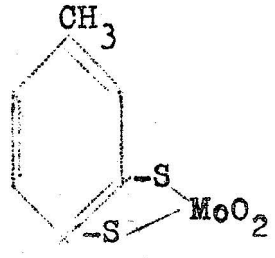
Os materiais e métodos usados, assim como os dados obtidos e sua discussão, constarão de cada ítem a ser abordado nessa parte experimental do método.

3.1.1 - Constituição do composto colorido

O 4-metil-1,2-dimercaptobenzeno ou simplesmente ditiol, é um reativo bastante sensível ao molibdênio. Em meio ácido, o citado reativo forma com o cátion molibdênio um precipitado verde, solúvel em solventes orgânicos, produzindo uma côr verde brilhante, cujo máximo de absorção está entre os comprimentos de onda de 670 a 690 milimicrons. Apesar dessa reação ser conhecida há bastante tempo (HAMENCE, 1940), a estrutura do composto que se forma só passou a ser estudada experimentalmente a partir de 1956. Antes, porém, alguns autores já haviam mencionado a possível composição do precipitado, formado na reação em aprêço.

CLARK (1936) sugeriu a possibilidade do ditiol formar com os metais, um composto em anel, cujo centro seria ocupado por um átomo do metal e ao redor se agrupariam cinco radicais do ditiol.

BICKFORD et al (1948) propuzeram a seguinte fórmula para o composto:

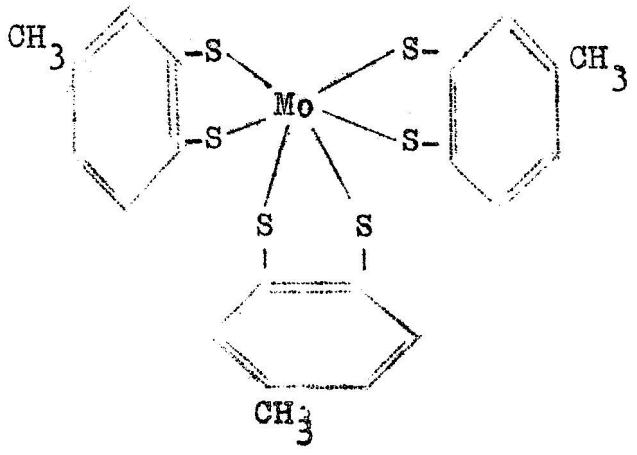


Essa fórmula foi apresentada por analogia com outro composto de molibdênio, já conhecido naquela data, ou seja, o dioxidissulfomolibdato ($K_2MoO_2S_2$).

SHORT (1951) salientou que até aquela data, a estrutura e a valência do molibdênio no complexo eram desconhecidas.

GILBERT (1956) estudou a composição do complexo colorido de diversas maneiras e obteve uma relação entre molibdênio e ditiol, de um para três, tanto quando usou o método de variação contínua, como o método de relação molar. A análise do complexo mostrou que a relação entre o ditiol e o molibdênio na molécula do composto, apresentou um valor médio de 2,9. Por outro lado, a determinação do enxôfre forneceu uma relação entre o enxôfre e o molibdênio com um valor médio igual a 6,24. Finalmente, a determinação do pêso molecular revelou o valor de 556.

GILBERT (1956) com base nos dados obtidos, sugeriu a seguinte fórmula para o complexo:



Observa-se que na fórmula apresentada, o molibdênio é hexavalente e a existência de um só átomo do citado elemento na molécula do composto.

Para complementar os estudos efetuados por GILBERT (1956), o estudo da constituição do complexo colorido foi iniciado, empregando-se o método das variações contínuas, conforme VOSBURGH & COOPER (1941), a fim de se obter a relação entre molibdênio e ditiol, na molécula do composto. Êsses autores salientaram que para aplicar o método das variações contínuas, é necessário que o composto obtido seja o mesmo, ainda que formado em excesso de reagentes.

Para comprovar se êsse fato ocorre com o ditiolato de molibdênio, fêz-se reagir soluções de ditiol de concentração co-

nhecida com quantidades determinadas de molibdênio. A concentração da solução de ditiol foi determinada iodimètricamente, conforme GILBERT (1956) e com os cuidados preconizados por KOLTHOFF & BELCHER (1957).

Os dados obtidos acham-se condensados na figura 1.

Na figura 1, a curva A representa a variação de absorção do reativo em função do comprimento de onda e foi obtida extraindo-se de uma solução contendo 0,106 milimol de ditiol. A curva B representa a absorção do complexo formado em excesso de molibdênio em função da variação do comprimento de onda. Nesse caso, o complexo foi obtido a partir de uma solução contendo 0,0104 milimol de molibdênio e 0,0106 milimol de ditiol. Finalmente, a curva C representa a absorção do complexo em função do comprimento de onda; êsse complexo foi obtido em excesso de ditiol, isto é, foi extraido de solução contendo 0,0104 milimol de molibdênio e 0,106 milimol de ditiol. Tôdas as reações se processaram em meio de ácido clorídrico 4 normal.

Conforme se observa, pelo exame da figura 1, o complexo que se forma tanto em excesso de ditiol como em excesso de molibdênio, apresenta a mesma curva de absorção. Isso permitiu que se aplicasse o já citado método das variações contínuas.

No quadro 1 observam-se os resultados obtidos quando se manteve constante a quantidade de uma solução $1,04.10^{-3}$ M de ditiol e fêz-se variar a quantidade da solução $1,04.10^{-3}$ M de molibdênio e também quando se procedeu ao inverso, isto é, manteve-se constante a solução de molibdênio e variou-se a concentração de ditiol. Essas reações se processaram em ácido clorídrico 4 normal e a extração do complexo foi feita com 20 ml de acetato de butila. As leituras foram feitas com comprimento de onda ajustado a 680 milimicrons.

Os dados do quadro 1 permitem observar-se que a intensidade máxima da côr foi obtida com 1 ml de solução $1,04.10^{-3}$M de molibdênio e 3 ml de solução $1,04.10^{-3}$M de ditiol, quando se variou o volume da solução de ditiol e manteve-se em 1 ml o volume da solução de molibdênio. Quando a solução de ditiol foi mantida em 9 ml e variou-se a quantidade da solução de molibdênio, a máxima intensidade da côr foi obtida com 3 ml da solução de molibdênio. Êsse fato vem comprovar que a relação entre ditiol e molibdênio na molécula do composto é de 3 para 1.

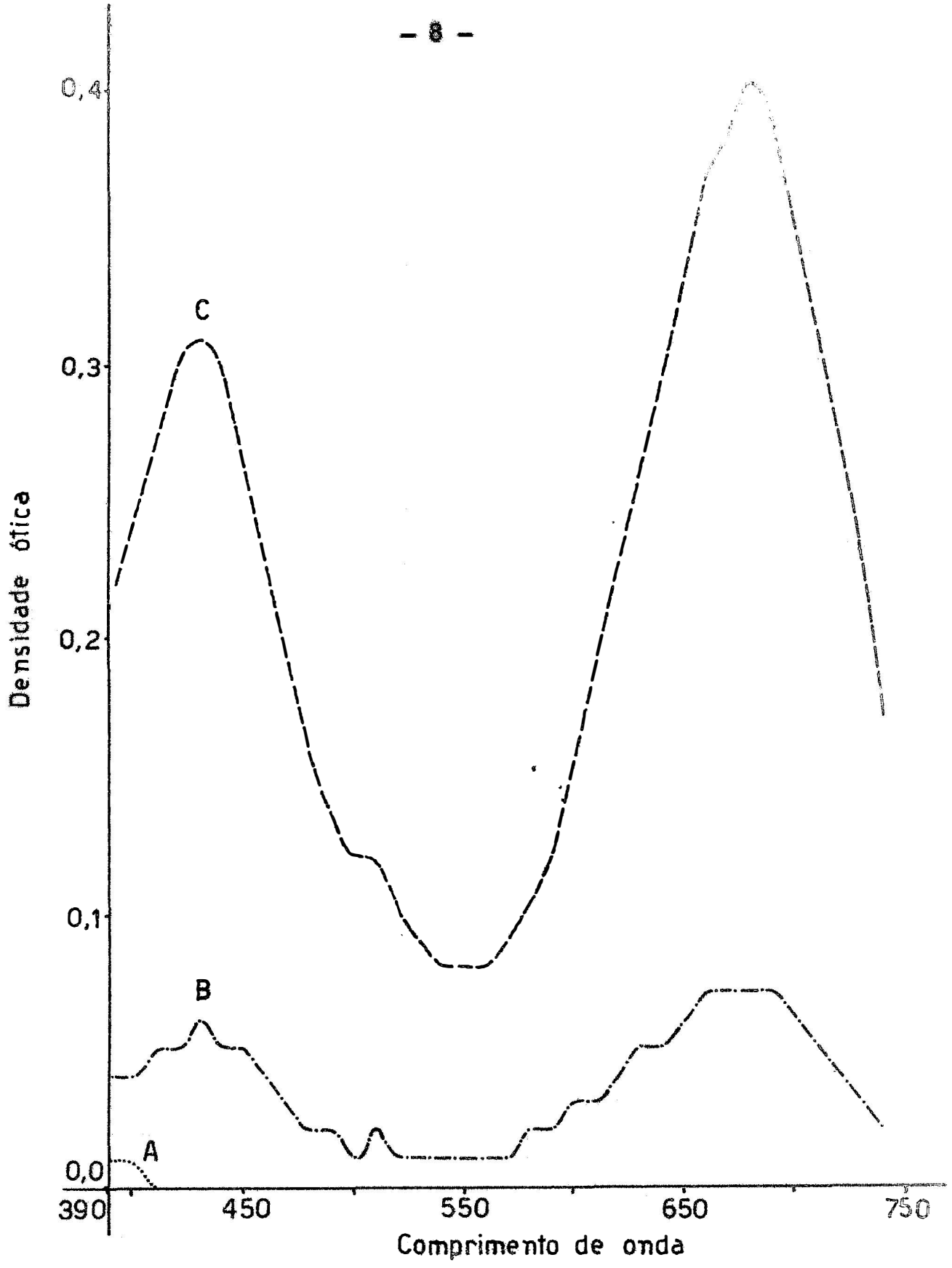


Figura 1 - Curvas de absorção do ditiolato de molibdênio, extraído com acetato de butila.

QUADRO 1 - Relação entre ditiol e molibdênio na formação do ditiolato de molibdênio. Densidade ótica das soluções de acetato de butila contendo o complexo. 100% T com água destilada.

Concentração das soluções

$1,04.10^{-3}$M molibdênio ml	$1,04.10^{-3}$M ditiol ml	D.O.
1	1	0,04
1	2	0,10
1	3	0,17
1	4	0,17
1	5	0,17
1	6	0,17
1	7	0,17
1	9	0,17
2	9	0,43
3	9	0,46
4	9	0,47
5	9	0,47
6	9	0,48
7	9	0,47

Verificada a relação entre o ditiol e o molibdênio na molécula do composto, procurou-se obter o pêso molecular mínimo do complexo formado. Para tanto, foi necessário isolar-se o complexo formado e verificar as condições de trabalho para a reação e separação não haviam modificado a composição do mesmo.

GILBERT (1956) isolou o complexo verde após sua formação, em ligeiro excesso de molibdato, por extração com benzeno.

Vários são os solventes orgânicos que são capazes de extrair o citado complexo. O tetracloreto de carbono, além de extrair o complexo, apresenta-se mais favorável no trabalho de isolar o composto, pois possue um ponto de ebulição relativamente -- baixo e é fornecido em um alto gráu de pureza, sendo que não extrai o molibdênio de solução aquosa (JOHNSON & ARKLEY, 1954), nem o ditiol (MILLER & THOMASON, 1961). Daí a sua escolha para ex-

trair o complexo nesta fase dos trabalhos.

O complexo foi isolado das seguintes maneiras:

Fêz-se reagir 4 ml de solução de Na_2MoO_4 contendo ... 391,9 mg de molibdênio em 100 mililitros com 25 ml de uma solução contendo 153,1 mg de ditiol em 100 mililitros, em meio 4 normal em ácido clorídrico. Após os reativos permanecerem 15 minutos a 70ºC, deixou-se esfriar e o complexo foi extraido com 50 ml de tetracloreto de carbono, mediante agitação durante 1 minuto. O extrato assim obtido foi lavado cinco vêzes com solução de NaOH 0,025N e depois 3 vêzes com água desmineralizada, sendo finalmente sêco a 60ºC.

Além disso, fêz-se reagir também 25 ml de solução de ditiol (153,1 mg em 100 ml) com 11,76 mg de molibdênio, em meio de ácido clorídrico 4 normal. Deixou-se 15 minutos a 70ºC, após o que centrifugou-se a 2000 rpm. O precipitado foi lavado cinco vêzes com solução de hidróxido de sódio 0,025N, três vêzes com água desmineralizada, usando-se sempre a centrifugação para separar a fase sólida da fase líquida. A seguir, o composto foi sêco a 40ºC, durante 3 horas.

Para verificar se os processos de separação modificaram a estrutura do complexo, um pouco do material sólido, separado pelas maneiras já descritas, foi dissolvido em acetato de butila e foram feitas as curvas de absorção conforme mostra a figura 2.

Na figura 2, a curva A representa a absorção do complexo separado por solvente, em função da variação do comprimento de onda. A curva B, representa a absorção do complexo separado por centrifugação, em função do comprimento de onda. Observa-se pelo exame da figura 2, que o espectro de absorção do complexo não mudou devido aos tratamentos efetuados.

Isolado o composto, o mesmo foi pesado, transferido para Kjeldahl e digerido com HNO_3, depois com HNO_3 e $HClO_4$ até eliminação completa do ácido nítrico e a seguir retomado com HCl 6 normal.

O material assim obtido foi transferido para balão volumétrico de 100 ml e o volume completado com água desmineralizada. Dessa solução retirou-se 10 ml que foram transferidos para balão volumétrico de 100 ml e novamente completado o volume com água desmineralizada.

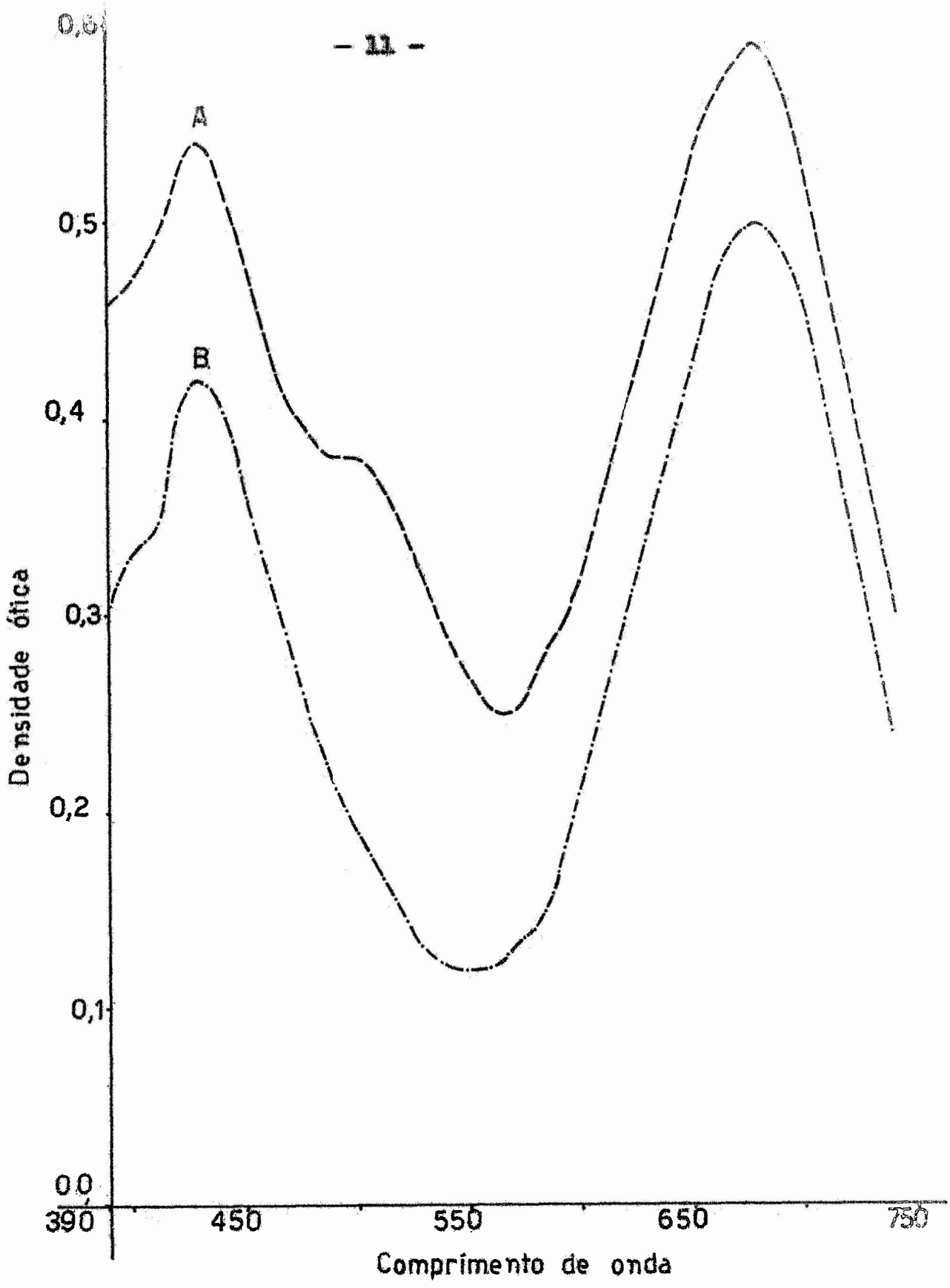


Figura 2 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, dissolvido em acetato de butila, quando extraido por solvente (curva A) e por centrifugação (curva B).

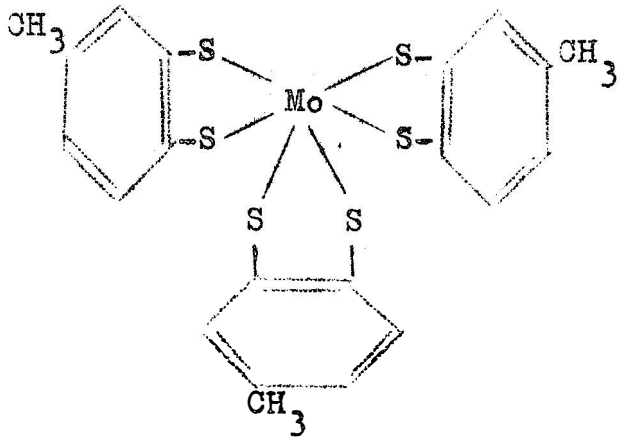
O molibdênio foi determinado pela reação com o ditiol em meio de ácido clorídrico 4 normal, usando-se 1 ml da solução preparada conforme o que foi descrito anteriormente.

Os resultados obtidos, conforme estão apresentados no quadro 2, permitiram que se calculasse o pêso molecular mínimo para o composto, considerando-se a presença de um só átomo de molibdênio na molécula do complexo.

QUADRO 2 - Determinação do pêso molecular mínimo do complexo ditiol-molibdênio em função da quantidade de molibdênio no precipitado.

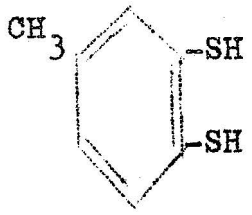
Pêso recipitado mg	Isolado por:	Pêso Mo no precipitado	P.M. min. calculado	Média
40,1	centrifugação	6,70	574,3	
29,6	centrifugação	4,63	613,0	574,7
39,5	centrifugação	7,05	537,0	
28,1	solvente	4,85	555,0	
49,6	solvente	8,55	556,6	561,6
46,9	solvente	7,85	573,3	

Os valores do quadro 1 mostram que o molibdênio e ditiol reagem na proporção de um para três na formação do complexo, enquanto que os valores do quadro 2 são mais favoráveis a um pêso molecular próximo a 556, o que vem apoiar a hipótese da seguinte fórmula para o complexo:



3.1.2 - Reativo; sua preparação, concentração, estabilidade e modo de emprêgo.

Tolueno-3,4-ditiol, é um sólido de baixo ponto de fusão, transformando-se em um óleo incolor à 31ºC, apresenta um pêso molecular de 156,25 e a seguinte fórmula estrutural. (CLARK & NEVILLE, 1959).



No presente trabalho não se cogitou de estudar a preparação do ditiol, porquanto se trata de um produto fornecido normalmente pelo comércio de reativos analíticos.

CLARK (1936), descreveu o processo de preparação do reativo para o uso, mediante a dissolução do material sólido em solução de hidróxido de sódio, de maneira a se obter uma solução com 0,2% de ditiol. Salientando também que o reativo ràpidamente se oxida ao ar, depositando o dissulfeto branco, recomendou o preparo logo antes de usar e sua conservação em atmosfera de nitrogênio.

HAMENCE (1940) fêz a primeira referência ao ditiol como reagente para o molibdênio, esclarecendo que a solução preparada conforme CLARK (1936) e guardada em atmosfera de nitrogênio, se conservou por 3 a 4 meses.

MILLER & LOWE (1940) usaram a solução de ditiol a 0,2%, em meio 0,25 normal em hidróxido de sódio, sendo essa solução utilizada para testes em material contendo 0,1% de molibdênio.

PIPER & BECKWITH (1948) prepararam a solução de ditiol dissolvendo 1 g de substância em 500 ml de hidróxido de sódio 0,25 normal e a seguir adicionaram 8 a 9 ml de ácido tioglicólico.

ALLEN & HAMILTON (1952) usaram ditiol a 0,3% em hidróxido de sódio a 1%. Aqueceram o ditiol a 30 - 35ºC dissolveram em 300 ml de hidróxido de sódio a 1% e a seguir adicionaram ácido tioglicólico até aparecer uma leve turvação. Além disso, recomendaram conservar a solução em refrigerador.

CLARK & AXLEY (1955) sugeriram uso de solução de ditiol a 0,2%. Êsses autores descreveram a preparação pela dissolução de 1 g do sólido em 500 ml de hidróxido de sódio a 1%, com

agitação ocasional durante uma hora e posterior adição de 8 ml de ácido tioglicólico. Recomendaram também, conservar a solução a 5ºC, salientando que dessa maneira, o reativo se conserva até 6 meses. Os mesmos autores, fizeram testes em que mostraram que 2 ml de solução de ditiol a 0,2%, são suficientes para a determinação de 10 microgramas de molibdênio.

WILLIAMS (1955) usou solução de ditiol idêntica à usada por PIPER & BECKWITH (1948), com resultados satisfatórios.

GILBERT (1956) preparou as soluções de ditiol a 0,5% em hidróxido de sódio. A fim de determinar a concentração real das soluções, realizou titulações amperométricas e iodimétricas - obtendo resultados similares. Evidenciou que a purificação do reativo não é praticada, porque trata-se de substância instável, perdendo cêrca de 35% de sua concentração original em 95 dias, mesmo quando conservada com rigorosos cuidados.

STONHILL (1958) preparou solução de ditiol dissolvendo 0,1 g de substância em 100 g de acetato de butila e usou 25 ml do reativo para uma quantidade máxima de 30 microgramas de molibdênio.

ASHBROOK (1959) preparou solução de ditiol a 0,2% em hidróxido de sódio a 1% e usou 2 ml da solução para, no máximo, 10 microgramas de molibdênio.

CLARK & NEVILLE (1959) salientaram o fato de que é difícil conservar a solução de ditiol e recomendaram conservar como ditiolato de zinco, o qual pode ser guardado indefinidamente. Quando se necessita o ditiol, basta aquecer o ditiolato de zinco com ácido clorídrico diluido e extrair o ditiol com clorofórmio.

MILLER & THOMASON (1961) prepararam a solução de ditiol dissolvendo 5 g da substância sólida em 1 litro de hidróxido de sódio a 2,5% e juntando 12,5 ml de ácido tioglicólico. Indicaram que essa solução se conserva por duas semanas.

LOTT et al (1961) também usaram ditiol a 0,2% em solução de hidróxido de sódio 0,25 normal, para análise de vegetais.

STEPANOVA & YAKUNINA (1962) empregaram solução de ditiol preparada a partir do ditiolato de zinco. Êsses autores usaram para determinações quantitativas, 1 ml de uma solução contendo 0,2 g de ditiolato de zinco em 50 mililitros de álcool etílico.

HOBART & HURLEY (1962) teceram interessantes considerações a respeito das soluções de ditiol. Assim, afirmaram que as

soluções preparadas em solventes orgânicos não são satisfatórias, porque exigem muito cuidado para a sua conservação. Além disso, a concentração efetiva de ditiol em solução aquosa é maior que em solventes, o que vem favorecer a reação, tornando-a mais rápida. Êsses mesmos autores, verificaram que a absorção do complexo não se alterou quando usaram de 1 a 20 ml de solução a 0,5% de ditiol, porém a velocidade da reação foi menor quando empregaram baixas concentrações. Observaram também que as soluções de ditiol guardadas durante três meses se conservaram satisfatòriamente e não observaram diferença nos resultados obtidos, quer quando usaram ditiolato de zinco ou ditiol comum.

Pelo exposto anteriormente, pode-se observar que a tendência atual e mesmo a recomendação da maioria dos autores, é de que a preparação da solução de ditiol seja feita em solução de hidróxido de sódio. Daí a razão pela qual todos os estudos realizados, foram feitos com solução de ditiol em hidróxido e não em solventes.

3.1.2.1 - Estudo da concentração do reativo

De acôrdo com os autores já citados, observa-se que o tolueno-3,4-ditiol é um composto instável, mesmo quando conservado em baixas temperaturas e em frascos fechados, em virtude da facilidade que apresenta o grupo -SH em se oxidar pela ação do oxigênio do ar.

Até o trabalho de GILBERT (1956) não havia menção sôbre a tentativa de determinação da concentração real da solução de ditiol.

Conforme já foi descrito, GILBERT (1956) determinou a concentração de soluções de ditiol, tanto por titulação amperométrica com nitrato de prata, como por iodimetria, obtendo resultados similares.

Baseado nisso, foram preparadas soluções de ditiol conforme vai ser descrito adiante e foram feitas as titulações iodimétricas conforme GILBERT (1956) e observado os cuidados recomendados por KOLTHOFF & BELCHER (1957).

a) Preparo da solução de ditiol

As soluções de ditiol foram preparadas a partir do reativo fornecido pela BRITISH DRUG HOUSE CO. e pela EASTMAN KODAK CO., na forma de ampolas contendo 1 ou 5 g do material.

Para o preparo da solução, a ampola foi aquecida a 35ºC e o mesmo foi feito com aproximadamente 500 ml de solução de hidróxido de sódio 0,25 normal e o conteúdo da ampola foi misturado à solução alcalina. A solução depois de esfriada à temperatura ambiente, foi transferida para balão volumétrico de 500 ml e o volume foi completado com solução de hidróxido de sódio 0,25 normal. A solução assim obtida foi conservada em refrigerador, em frasco de polietileno.

A determinação da concentração de ditiol foi feita em soluções preparadas conforme descrito anteriormente. Para a titulação iodimétrica foi retirada uma alíquota de solução de ditiol, passada para Erlenmeyer de 250 ml e um excesso de solução padronizada de iodo foi adicionado. Após permanecer 10 minutos no escuro, foi feita a titulação do excesso de iodo com solução padronizada de tiossulfato de sódio, usando-se amido como indicador. Essa solução foi usada sòmente para o estudo da composição do complexo formado na reação entre o ditiol e o molibdênio. Nos demais casos, quando a concentração da solução de ditiol não tinha que ser exata, a mesma foi preparada da maneira já descrita, dispensando-se a titulação. Além disso, após esfriar-se, acrescentou-se ácido tioglicólico à 80%, gota a gota e com agitação, até se observar leve turvação. Em geral, isso ocorria com aproximadamente 8 ml de ácido tioglicólico.

b) Preparo das soluções padrões de molibdênio

As soluções padrão de molibdênio, foram preparadas a partir de uma solução aquosa de molibdato de sódio ($Na_2MoO_4.2H_2O$) p.a, na qual foi dosado o molibdênio pelo método gravimétrico, baseado na precipitação do molibdato de chumbo (SCOTT, 1939).

A partir dessa solução e por diluição com água desmineralizada, foi preparada uma solução estoque, contendo 100 microgramas de molibdênio por mililitro. Foram transferidos 10 mililitros dessa solução estoque para balão volumétrico de 1000 ml e completou-se o volume com água desmineralizada. Essa nova solução continha um micrograma de molibdênio por mililitro.

Tomando-se volumes variáveis dessa solução foram obtidas as concentrações desejadas de molibdênio.

c) Estudo da estabilidade do ditiol, em função do tempo

Para se obter uma idéia da variação na concentração do

reativo em função do tempo transcorrido após a sua preparação, foram feitas titulações sucessivas da solução de ditiol, preparada sem adição de ácido tioglicólico, conforme já foi descrito. Essa solução era mantida em refrigerador e aberta ocasionalmente para a retirada da solução.

O quadro 3 mostra a variação da concentração de ditiol na solução em função do tempo.

QUADRO 3 - Variação na concentração de ditiol, em função do tempo decorrido após o preparo da solução.

	Intervalo de tempo em dias			
	0	5	14	23
Concentração de ditiol na solução em mg/l	1992,3	1531,4	1206,3	826,3
Diferença porcentual	---	23,13	39,45	53,52

Conforme se pode verificar, a solução guardada em refrigerador e sem ácido tioglicólico, apresenta um decréscimo na concentração de ditiol bastante acentuado. A diferença porcentual, calculada em função da concentração inicial, facilita essa avaliação.

Como o uso de ácido tioglicólico tem sido preconizado com a finalidade de aumentar o tempo de conservação das soluções de ditiol, foram comparadas as intensidades de côr, obtidas pela reação de molibdênio com solução de ditiol, contendo ou não ácido tioglicólico. Assim, fêz-se reagir em meio de ácido clorídrico 4 normal, 0,5 ml de solução contendo ou não o ácido tioglicólico, com 100 microgramas de molibdênio. A elevada quantidade de molibdênio, determinou que o fator limitante da reação de formação do ditiolado e consequentemente da intensidade da côr da solução fosse a concentração de ditiol na solução a ser empregada.

Após transcorrer 30 minutos da adição dos reativos, foi feita a extração do composto colorido formado com 5 mililitros de acetato de butila. Um mililitro dêsse extrato foi diluido a 10ml com o citado solvente e procedeu-se às leituras em espectrofotô--

metro Beckman modêlo B, com comprimento de onda ajustada a 680 milimicrons. No quadro 4 estão os resultados obtidos dessa maneira.

QUADRO 4 - Comparação entre as densidades óticas obtidas com soluções de ditiol conservadas de maneiras diferentes.

Solução de ditiol	Concentração inicial de ditiol mg/l	Leitura inicial D.O.	Leitura após 20 dias D.O.
Sol.ditiol conservada em refrigerador	1665,8	0,46	0,01
Sol.ditiol + ac. tioglicólico,conservada em refrigerador	1665,8	0,46	0,48
Sol.de ditiol + ac. tioglicólico, não conservada em refrigerador	1665,8	0,46	0,28

É necessário salientar que a determinação inicial da concentração da solução de ditiol (1ª coluna do quadro 4) foi feita antes de ser adicionado o ácido tioglicólico às soluções que receberam êste reativo.

Pelo que se observa no quadro 4, é bastante eficaz a ação do ácido tioglicólico na conservação da solução de ditiol, porém não prescinde da refrigeração. Daí a razão pela qual passou-se a usar essa substância para conservar as citadas soluções.

3.1.2.2 - Quantidade de reativo a ser empregada

Conforme foi comentado, diversos autores já estudaram a influência da concentração e da quantidade de ditiol, a ser empregada no método em aprêço.

Mais recentemente, HOBART & HURLEY (1962), verificaram que quando se pretende determinar até 10 microgramas de molibdênio, de 1 a 20 ml de solução de ditiol a 0,5%, não tem influência na intensidade da côr obtida.

Êsse fato,também já tinha sido salientado por GILBERT (1956), quando citou que a velocidade da reação era menor quando

se usava quantidades estequiométricas dos reagentes.

Para se observar a influência da quantidade de reativo sôbre a reação em aprêço, fêz-se reagir quantidades variáveis de uma solução contendo 120,63 mg de ditiol por 100 mililitros, com 10 microgramas de molibdênio. Essa reação se processou em meio de ácido clorídrico 4 normal e a extração foi realizada em intervalos de tempo progressivos, conforme consta do quadro 5. O solvente utilizado foi o acetato de butila (4 ml) e as leituras feitas em espectrofotômetros Beckman modêlo B, com comprimento de onda ajustado em 680 milimicrons.

QUADRO 5 - Influência da quantidade de ditiol na velocidade da reação entre essa substância e o molibdênio.

Quantidade de solução de ditiol ml	Quantidade de molibdênio microgramas	Extração após		
		10 minutos D.O.	120 min. D.O.	180 min. D.O.
8,0	0	0,01	0,01	0,01
0,5	10	0,38	0,56	0,70
1,0	10	0,59	0,70	0,70
2,0	10	0,70	0,70	0,72
4,0	10	0,72	0,72	0,71
8,0	10	0,70	0,71	0,70

Conforme se observa a quantidade de ditiol afeta bastante a velocidade da reação, porém mesmo 0,5 ml de solução contendo 1,2063 mg de ditiol por mililitro, é suficiente para se obter a máxima intensidade da côr na reação com 10 microgramas de molibdênio. A partir de 2 ml da solução com a concentração citada, já se pode dizer que a reação é muito rápida. Daí a razão pela qual nos estudos realizados a seguir, passou-se a usar 2 ml de solução de ditiol a 0,2%.

3.1.3 - Velocidade da reação

BAGSHAVE & TRUMAN (1947) parecem ter sido os primeiros autores a fazer um relato das principais variáveis que afetam a velocidade da reação entre o ditiol e molibdênio. Seus resultados mostraram que em ácido clorídrico de densidade inferior a 1,05,

o complexo se forma muito lentamente, o mesmo sucedendo quando trabalharam em temperatura abaixo de 20ºC. Êsses mesmos autores, verificaram que a formação do complexo é bastante retardada quando se trabalha com ditiol preparado há já algum tempo, isto é, o reativo já um pouco oxidado.

WELLS & PEMBERTON (1947) verificaram que o complexo formado em ácido clorídrico de densidade entre 1,075 a 1,182, apresentava uma absorção uniforme no intervalo de 5 a 40 minutos, a contar da adição dos reativos. Os estudos desses autores foram realizados usando 3 ml de uma solução de ditiol a 0,5%.

ALLEN & HAMILTON (1952) observaram que o ferro divalente intensificava a côr do complexo. Apesar de não terem verificado diferença no espectro de absorção do composto formado em presença de ferro, a suposição dêsses autores era a de que o citado cátion estava incorporado à molécula do complexo.

CLARK & AXLEY (1955) usaram 2 ml de solução de ditiol a 0,2% e verificaram que a intensidade máxima da côr era obtida em 10 minutos, quando determinaram até 10 microgramas de molibdênio. O estudo dêsses autores foi realizado em ácido clorídrico 4 normal.

GILBERT (1956) fêz um estudo da velocidade da reação e os principais fatôres que a afetam. Assim verificaram que quando adicionou 1 ml de uma solução 0,001 M de molibdênio a 1 ml de uma solução 0,0155 M de ditiol a 25ºC e em H_2SO_4 8 normal, a reação só se completava depois de transcorridos 100 minutos. Entretanto, os seus estudos mostraram que a reação se completou em 15 minutos quando a temperatura foi mantida à 75ºC. Êsse mesmo autor estudou a ação do ferro divalente e verificou que a ação do citado cátion era a de catalizar a velocidade da reação, explicando que êsse ion não era incorporado à molécula do composto.

HOBART & HURLEY (1962) obtiveram a intensidade máxima da côr em 5 minutos, isto quando trabalharam nas condições já descritas anteriormente.

Para os estudos adiante descritos, até 3.1.3.3, a reação entre ditiol e molibdênio, sempre se processou em meio de ácido clorídrico 4 normal, sendo que as extrações do composto colorido formado foram feitas com 4 ml de acetato de butila. As densidades óticas das soluções foram obtidas, após leituras das transmissões em espectrofotômetro Beckmann, modêlo B, com comprimento

de onda ajustado a 680 milimicrons.

3.1.3.1 - Influência da concentração do reativo

Conforme já foi descrito em 3.1.2.2, a maior concentração de ditiol favorece a velocidade da reação.

No quadro 5 de 3.1.2.2, pode-se observar a influência da concentração reagente sôbre a velocidade da reação.

Observa-se que quando em presença de 10 microgramas de molibdênio e usando-se 0,5 mililitro de uma solução contendo.. 120,63 mg de ditiol por 100 mililitros, a intensidade máxima da côr só é obtida após decorridos 180 minutos da adição do reativo. Enquanto que, quando se usa 2 ml da mesma solução de ditiol, a reação se processa dentro dos 10 primeiros minutos.

3.1.3.2 - Influência da temperatura

Inicialmente a influência da temperatura foi estudada com soluções de ditiol não tituladas, isto é, soluções a 0,2% de ditiol, preparadas conforme foi descrito em 3.1.2.1a.

Os resultados conforme podem ser observados no quadro 6, foram uniformes dentro dos diversos intervalos de tempo estudados. Isto foi devido a se usar sòmente 5 microgramas de molibdênio e 2 ml da solução de ditiol a 0,2%, o que significa um excesso ponderável de ditiol sôbre o molibdênio. É interessante observar que a ação favorável da temperatura sôbre a velocidade da reação, não foi notada quando se usou a já citada concentração de ditiol.

Para aquecer os reativos à temperatura escolhida para estudo (75ºC) os funís contendo os reagentes, menos o ditiol, foram colocados em estufa a 75ºC e quando a solução atingiu essa temperatura, foi adicionada a solução de ditiol. Esperou-se o tempo descrito no quadro 6, após o que os funís eram retirados da estufa e esfriados ràpidamente à temperatura ambiente em água corrente, sendo o complexo colorido extraído a seguir.

A fim de se comprovar os resultados de GILBERT (1956) e também se observar melhor o efeito da temperatura sôbre a velocidade da reação, foi feito um tratamento similar ao já descrito, sòmente que usando-se uma quantidade menor de ditiol e maior de molibdênio. Assim, fêz-se reagir 10 microgramas de molibdênio com 0,5 ml de uma solução contendo 936 miligramas de ditiol por

QUADRO 6 - Influência da temperatura e do cátion ferroso, sôbre a velocidade da reação entre ditiol e molibdênio.

Molibdênio microgramas	Ditiol 0,2% ml	Ditiol 936mg/l	Fe^{+2} mg	Temperatura	Intervalo de tempo em minutos						
					10	20	30	60	90	120	180
					D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	2	-	2,5	ambiente	0	-	0	0	0	0	-
5	2	-	0	"	0,35	-	0,35	0,35	0,35	0,35	-
5	2	-	2,5	"	0,36	-	0,36	0,36	0,36	0,36	
5	2	-	0	75ºC	0,35	-	0,35	0,35	0,35	0,35	
5	2	-	2,5	75ºC	0,35	-	0,36	0,35	0,35	0,36	
0	-	0,5	2,5	ambiente	0	0	-	0	-	0	0
10	-	0,5	0	"	0,36	0,42	-	0,50	-	0,58	0,70
10	-	0,5	2,5	"	0,68	0,70	-	0,72	-	0,71	0,71
10	-	0,5	0	75ºC	0,69	0,71	-	0,70	-	0,70	0,70
10	-	0,5	2,5	75ºC	0,70	0,70	-	0,70	-	0,72	0,72

litro. Os resultados, conforme descritos no quadro 6, comprovaram a ação favorável que a temperatura exerce sôbre a velocidade da reação.

3.1.3.3 - Influência do cátion ferroso

Conforme já foi descrito, ALLEN & HAMILTON (1952) verificaram que o cátion ferroso intensificava a côr do complexo. Trabalho posterior, GILBERT (1956) mostrou que essa intensificação de côr era devida a ação catalítica do ferro sôbre a velocidade da reação.

GILBERT (1956) mostrou que a ação do ferro divalente e do aumento de temperatura sôbre a velocidade da reação eram similares, e que um dêsses fatôres podia substituir a ação do outro.

Porém, SANDELL (1959) salientou que em ausência de ferro, a reação se processa após 100 minutos. Outros autores, como LOTT et al (1961) continuam a adicionar o cátion férrico na análise de material vegetal, com o fim de apressar a reação. Daí o estudo da ação do citado cátion sôbre a velocidade da reação em aprêço, visando elucidar a questão.

No quadro 6 estão descritos os resultados obtidos conforme técnica já descrita em 3.1.3.2. A solução de ferro divalente, contendo 2,5 miligramas de Fe^{+2} por mililitro, foi preparada a partir de $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ dissolvido em água desmineralizada e com 2 ml de ácido clorídrico destilado para cada 100 mililitros de solução.

Conforme se pode verificar, quando se usou grande excesso de ditiol (2 ml de solução a 0,2%), não apareceu a influência do cátion em aprêço e a reação se processou imediatamente. Porém, quando se usou quantidade menor de ditiol, observa-se que a ação do ferro divalente foi a de aumentar a velocidade da reação. Vê-se, pois, que os resultados comprovam que são similares as ações do citado cátion e da temperatura.

É importante assinalar que a ação do cátion ferroso e da temperatura não aparecem quando a concentração de ditiol está em grande excesso.

3.1.3.4 - Influência da concentração de diversos ácidos

Para verificar se haveria a possibilidade da concentração de diversos ácidos terem favorável ou desfavorável sôbre a ve

locidade da reação, foram estudados a influência de duas diferentes concentrações de ácido clorídrico, sulfúrico e perclórico.

Tôdas as soluções estudadas continham 5 microgramas de molibdênio e 2 ml de solução de ditiol a 0,2%, isto é, um grande excesso de ditiol. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 7.

QUADRO 7 - Influência da concentração de diversos ácidos sôbre a velocidade da reação. 100% de transmissão com água destilada.

Quantidade de Molibdênio	Ditiol a 0,2%	Concentração dos diversos ácidos	Intervalo de tempo em minutos 10	30
Microgramas	Mililitros	Normalidade	D.O.	D.O.
5	2	1,29 HCl	0,36	0,36
5	2	4,51 HCl	0,36	0,36
5	2	2,00 H_2SO_4	0,35	0,36
5	2	12,00 H_2SO_4	0,36	0,36
5	2	2,56 $HClO_4$	0,35	0,35
5	2	5,12 $HClO_4$	0,36	0,36

As leituras foram feitas em espectrofotômetro Beckman modêlo B, com comprimento de onda ajustado a 680 milimicrons, após a extração do ditiolato formado com 4 ml de acetato de butila.

Conforme se observa, pelo menos quando se usa a quantidade de ditiol indicada, não há qualquer influência na velocidade da reação causada pelas diferentes concentrações dos três ácidos estudados.

3.1.4 - Escolha do solvente e do comprimento de onda.

O estudo do comprimento de onda e do solvente foi feito ao mesmo tempo, em virtude de existir a possibilidade de que um determinado solvente, fizesse variar os máximos de absorção do complexo. Aliás, êsse fato já havia sido notado por MILLER & THOMASON (1961), no estudo da determinação de outros elementos -- com o ditiol.

HAMENCE (1940) relata que o composto formado pela reação entre ditiol e molibdênio é solúvel em diversos solventes orgânicos.

MILLER & LOWE (1940) extrairam o complexo colorido com acetato de butila. MILLER (1944), estudando a reação sob aspecto qualitativo, empregou acetato de amila para a extração do complexo.

BAGSHAVE & TRUMAN (1947) e WELLS & PEMBERTON (1947) -- usaram também o acetato de amila, na determinação quantitativa do molibdênio por método colorimétrico.

BICKFORD et al (1948) usaram acetato de butila e verificaram que o composto colorido formado pelo ditiol e molibdênio, possuia dois máximos de absorção, respectivamente a 430-440 e -- 670-680 milimicrons. Da mesma forma, observaram que o acetato de butila tem absorção igual a zero, entre 550 e 750 milimicrons.

PIPER & BECKWITH (1948) usaram acetato de isoamila e também obtiveram dois máximos de absorção, a 430-440 e 670-690 milimicrons, sendo que preferiram êste último para as suas determinações. É importante observar que no citado trabalho, quando usaram álcool amílico como solvente extrator, houve uma mudança na côr do complexo, que de verde passou a verde azulado.

SHORT (1951) também usou acetato de amila e obteve o máximo de absorção a 680-690 milimicrons. Executou suas leituras usando um comprimento de onde de 690 milimicrons.

LAFFERTY & BOLTON (1951) verificaram que o tetracloreto de carbono é mais efetivo na extração do composto colorido e que a absorção obtida com o citado solvente é 30% mais alta do que aquela obtida com acetato de amila.

ALLEN & HAMILTON (1952) estudaram diversos solventes - na extração do composto colorido, como acetato de amila, álcool isoamílico, clorofórmio, tetracloreto de carbono e éter de petróleo. Obtiveram os melhores resultados com o éter de petróleo. Com êste solvente, os autores citados obtiveram dois máximos de absorção a 440 e 670-680 milimicrons, porém usaram o comprimento de onda de 680 milimicrons.

CLARK & AXLEY (1955) usaram o método do ditiol para determinar molibdênio em solos e extrairam o complexo com acetato de isoamila. Verificaram que o composto colorido dissolvido nesse solvente, apresenta os máximos de absorção a 470 e 670 milimi-

crons. Escolheram para as suas determinações o comprimento de onda de 670 milimicrons, principalmente para evitar interferências, como por exemplo, a do estanho.

GILBERT (1956) também encontrou para o composto colorido extraido com benzeno, dois valores de máxima absorção, respectivamente a 430-440 e 670-680 milimicrons. Escolheu para seus estudos o comprimento de onda de 675 milimicrons. O citado autor estudou também diversos solventes. Dentre os solventes, benzeno, tetracloreto de carbono, éter de petróleo, clorofórmio, tolueno, xileno, álcool isoamílico, acetato de amila, e éter isopropílico, os três primeiros foram os que deram resultados mais satisfatórios. Como preferiu trabalhar com solvente menos denso que a água, usou benzeno, já que o éter de petróleo apresenta uma composição muito variável.

ASHBROOK (1959) empregou o tetracloreto de carbono na extração do composto colorido, que se forma na determinação de molibdênio pelo ditiol. Preferiu usar êsse solvente, porque trabalhou em análise de trióxido de urânio, e o tetracloreto de carbono não extraiu o acetato de uranila.

Como a finalidade principal dêste trabalho é estabelecer um método de alta sensibilidade, a fim de facilitar a análise de materiais com baixas concentrações de molibdênio, os estudos efetuados sôbre a extração do ditiolato seguiu como norma geral, o trabalho com pouca quantidade de solvente (4 mililitros).

JOHNSON & ARKLEY (1954), ao estudarem o método do tiocianato-cloreto estanoso, preferiram usar um solvente de densidade superior a um para facilitar o trabalho com pequeno volume de solventes.

Partindo dessa idéia, que é mais fácil e mais seguro trabalhar com solvente de densidade superior a um, procurou-se estudar também solventes ou misturas de solventes que possuissem essa propriedade e que extraissem o composto colorido fornecendo resultados satisfatórios para a análise em aprêço.

3.1.4.1 - Estudo de diversos solventes.

Os solventes empregados nesta fase dos estudos, apresentavam alta pureza e, portanto, não foi feita redistilação de qualquer dêles.

A extração do complexo colorido foi efetuada em funil

de separação de 125 mililitros e sempre com quatro mililitros do solvente em estudo.

A reação e a extração sempre se processaram em meio de ácido clorídrico 4 normal e com 2 mililitros da solução de ditiol a 0,2%. Antes da adição do ditiol, o volume da solução no funil foi ajustado a 45 mililitros com água desmineralizada.

O solvente foi adicionado 10 minutos após a adição do ditiol e o complexo colorido foi extraido, agitando-se o funil -- por meio minuto. Deixou-se decantar para separar as fases, a fase aquosa foi drenada e após secar muito bem a haste e o orifício da torneira do funil, o solvente foi transferido para cubeta do espectrofotômetro, Beckman, modêlo B. Quando se tratava de solvente ou mistura de solventes com densidade superior a um, antes de drenar o solvente, a haste e o orifício da torneira do funil também foram secos.

No estudo do solvente, constituido por mistura de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico, em virtude do álcool - isoamilíco apresentar uma solubilidade relativamente grande, foi feita a saturação da fase aquosa com o solvente, conforme técnica descrita por JOHNSON & ARKLEY (1954) e também já aplicada pelo autor (GLÓRIA, 1963).

As curvas de absorção foram obtidas para três níveis de molibdênio, ou seja, 0,2 e 8 microgramas de elemento em aprêço.

Nas figuras 3, 4, 5, 6 e 7, encontram-se as curvas de absorção obtidas respectivamente com acetato de butila, tetracloreto de carbono, acetato de amila, acetato de butila e tetracloreto de carbono misturados em partes iguais em volume e tetracloreto de carbono e álcool isoamílico, também misturados em partes -- iguais em volume.

Conforme se pode observar pelo exame dessas figuras, não há modificação no espectro de absorção do complexo colorido, quando extraido por qualquer um dos solventes descritos.

Para verificar se uma única extração com quatro mililitros de solvente é suficiente para extrair todo o complexo colorido formado, foram feitas reações com quantidades variáveis de molibdênio e realizadas duas extrações consecutivas, cada uma com 4 mililitros de solvente, conforme é descrito no quadro 8.

Ao se drenar a solução aquosa para outro funil separador, a operação foi feita através de papel de filtro Whatman nº 1

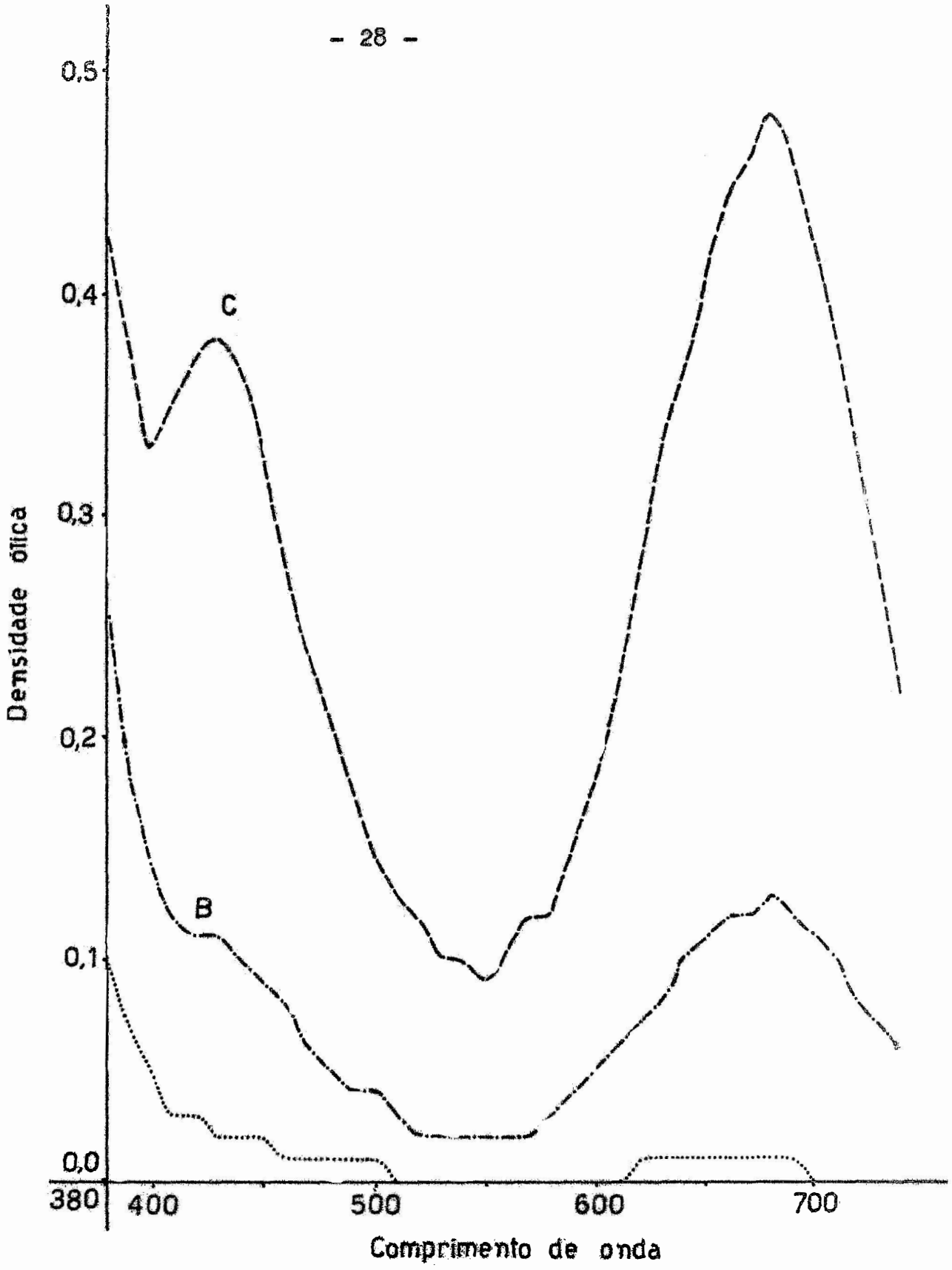


Figura 3 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4ml de acetato de butila, obtida com 8µg de Mo(curva C), 2µg de Mo (curva B) e sem Mo(curva A).

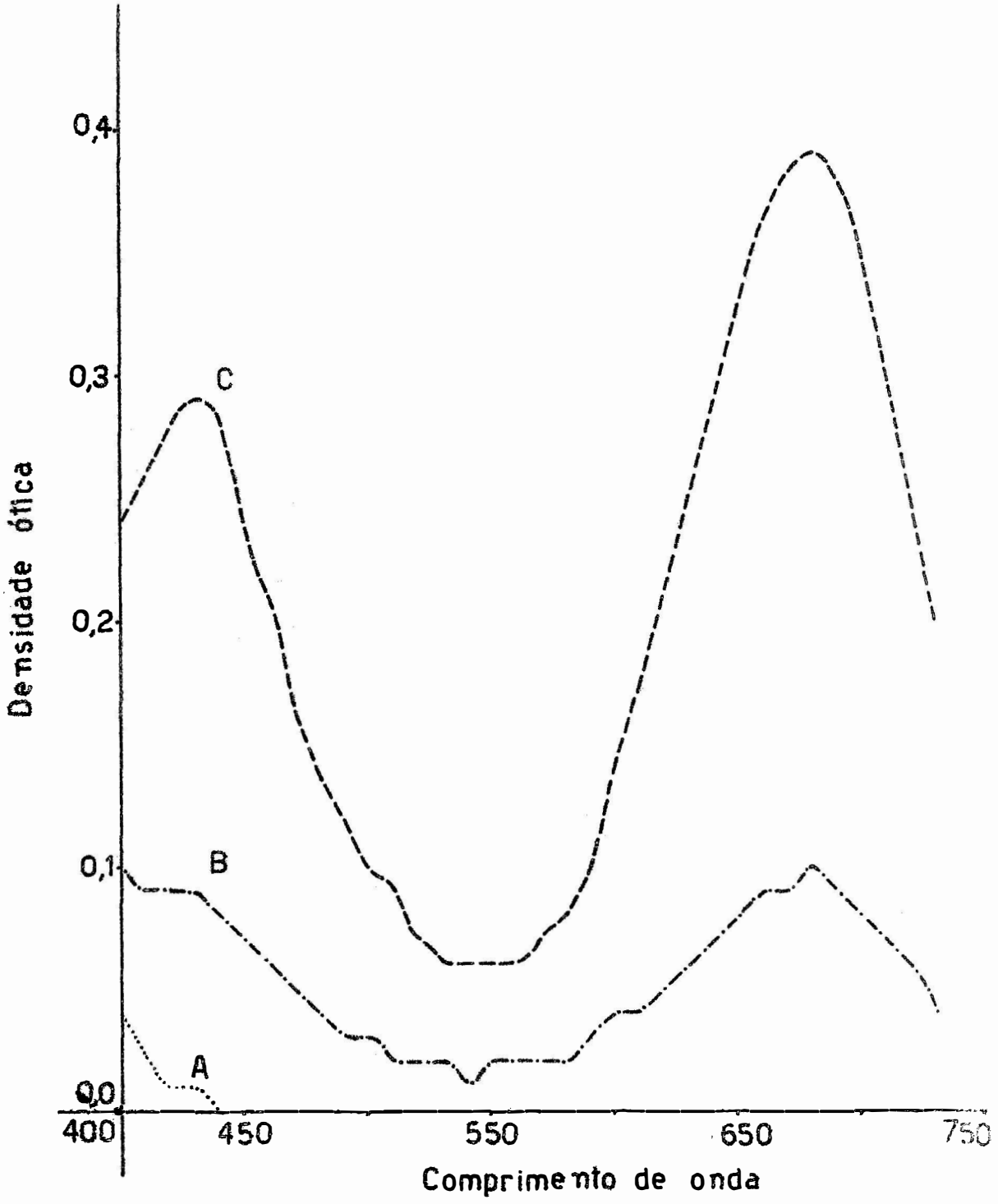


Figura 4 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraído com 4ml de tetracloreto de carbono e obtida com 8µg de Mo (curva C), 2µg de Mo (curva B) e sem Mo (curva A).

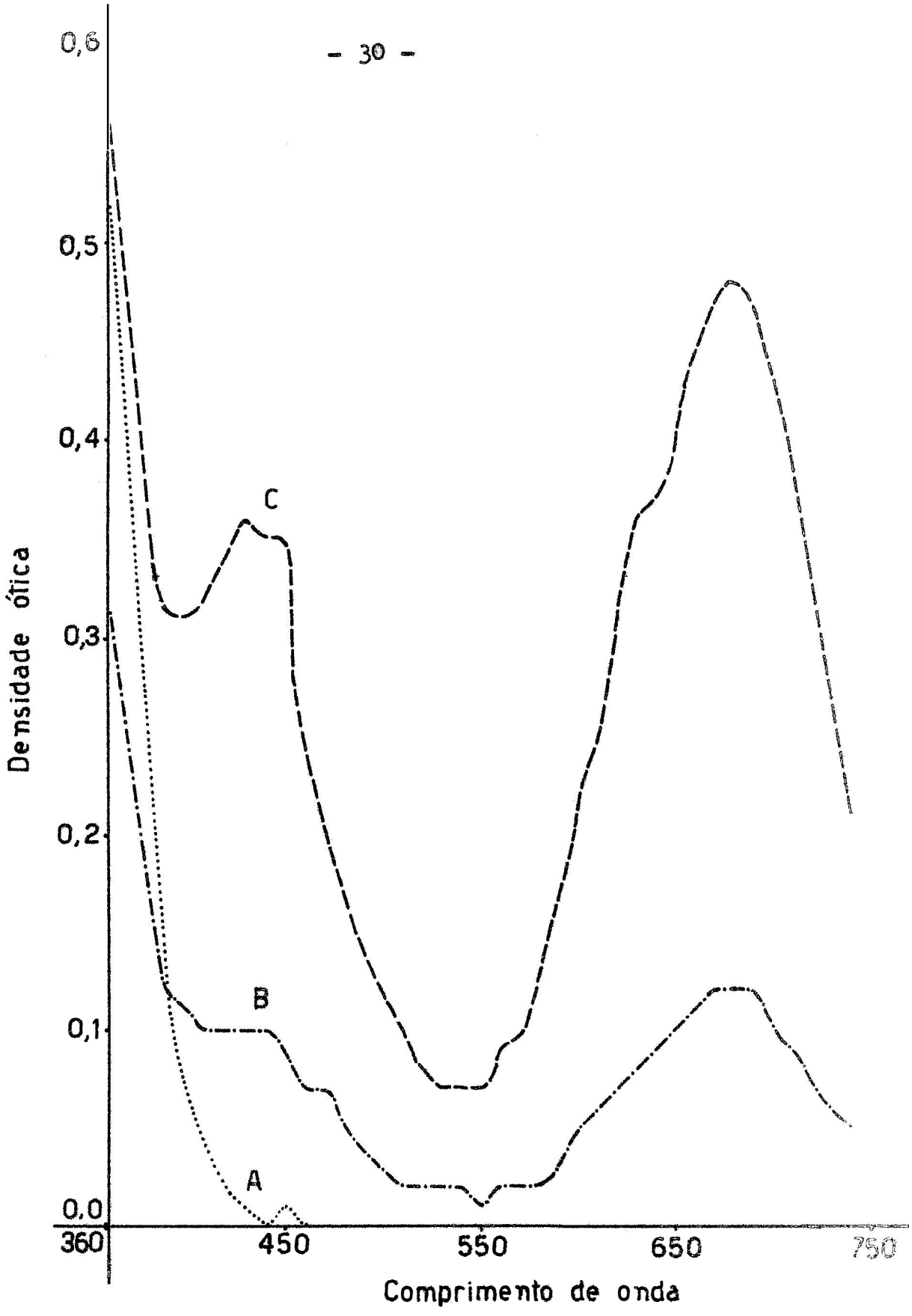


Figura 5- Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4ml de acetato de amila, obtida com 8µg de Mo(curva C), 2µg de Mo(curva B) e sem Mo(curva A).

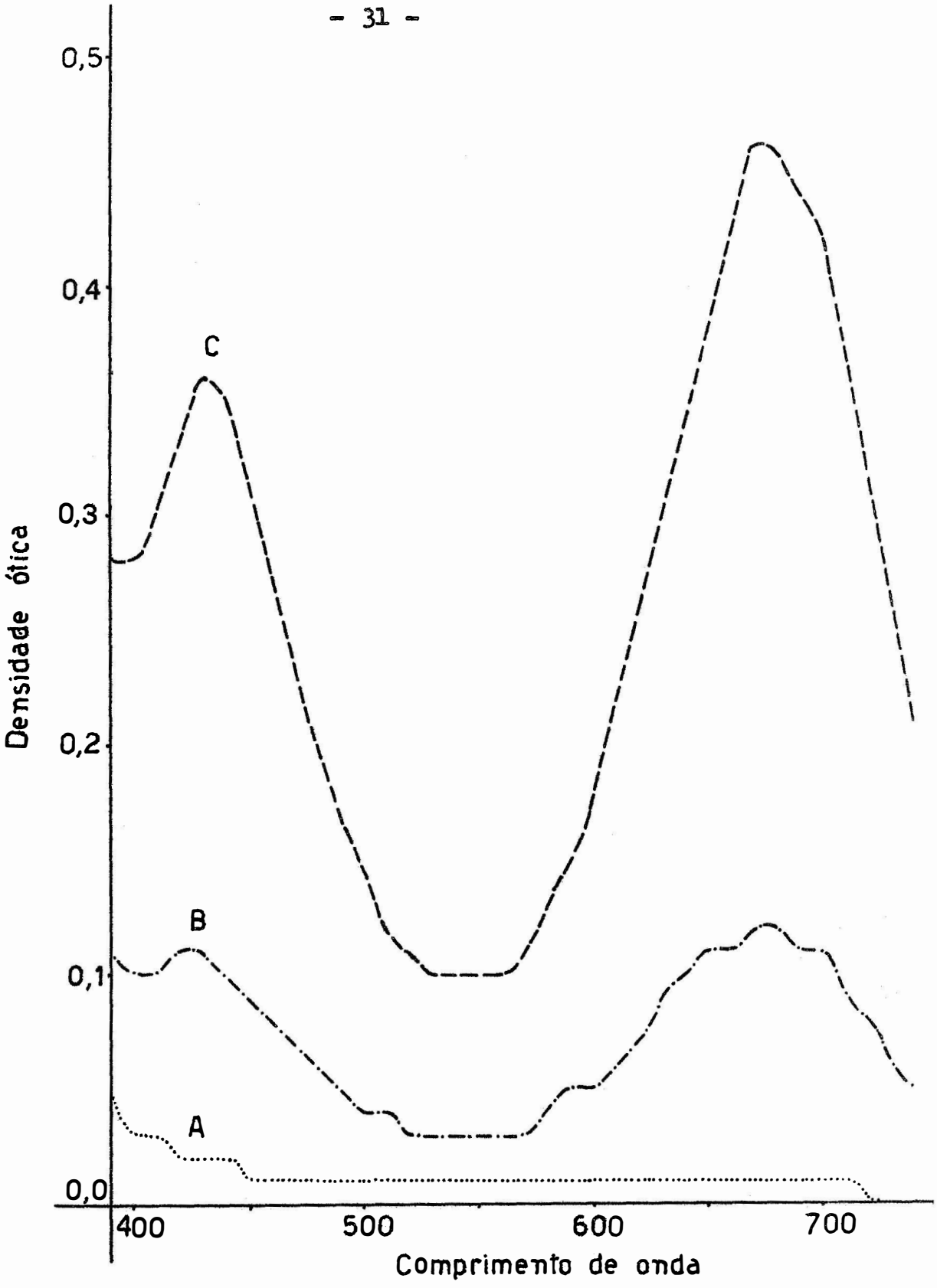


Figura 6 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4ml de solução de tetracloreto de carbono e acetato de butila, obtida com 8µg de Mo(curva C), 2µg de Mo(curva B), e sem Mo(curva A).

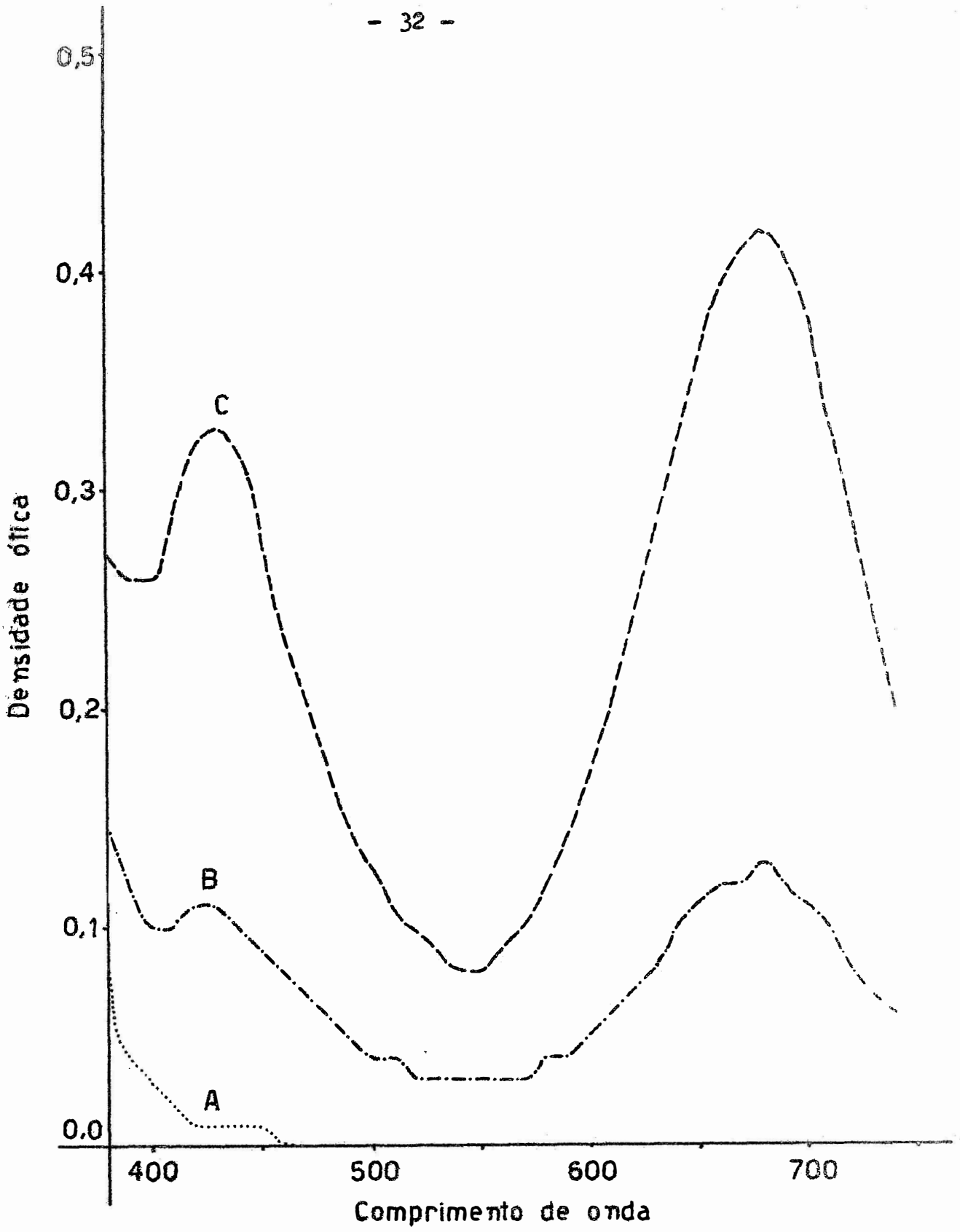


Figura 7 - Curva de absorção do ditiolato de molibdênio, extraido com 4ml da solução de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico, onti da com 8 µg de Mo (curva C), 2 µg de Mo (curva B) e sem Mo (curv A).

QUADRO 8 - Estudo da quantidade necessária do solvente para a extração do ditiolato de molibdênio. Densidades óticas obtidas na primeira e segunda extração para os diversos solventes. 100% T com água destilada.

Molibdênio Miligramas	Solventes									
	Acetato de Amila		Tetracloreto de Carbono		Acetato de butila		Tetracloreto de carbono + acetato de butila		Tetracloreto de carbono + álcool isoamílico	
	1ª extr. D.O.	2ª extr. D.O.	1ª extr. D.O.	2ª extr. D.O.	1ª extr. D.O.	2ª extr. D.O.	1ª extr. D.O.	2ª extr. D.O.	1ª extr. D.O.	2ª extr. D.O.
0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0
0,5	0,03	0	0,04	0	0,03	0	0,04	0	0,03	0
1,0	0,07	0	0,07	0,01	0,07	0	0,07	0	0,06	0
2,0	0,15	0	0,15	0,01	0,14	0	0,13	0	0,12	0
4,0	0,29	0	0,29	0,01	0,29	0	0,28	0,01	0,26	0,01
6,0	0,40	0	0,40	0,02	0,40	0	0,38	0,01	0,35	0,02
8,0	0,55	0	0,49	0,03	0,55	0	0,52	0,01	0,44	0,03
10,0	0,70	0	0,59	0,04	0,70	0	0,68	0,03	0,64	0,04

sêco, a fim de evitar que gotículas do solvente, por ventura existentes em suspensão na solução aquosa, passassem para o outro funil de separação.

No quadro 8 estão descritas as densidades óticas obtidas nas duas extrações com os diversos solventes estudados.

As leituras foram feitas em comprimento de onda de 680 milimicrons.

Conforme se verifica pelos dados do quadro 8, os solventes ou mistura de solventes com densidade superior a um, na segunda extração deram sempre leituras nos níveis mais elevados de molibdênio. A explicação mais satisfatória para isso, parece ser que o tetracloreto de carbono não tem capacidade para extrair todo o complexo formado em uma só vez, principalmente quando se usa quantidade pequena de solvente como a que foi utilizada.

Os autores, que anteriormente haviam usado tetracloreto de carbono, usaram em geral, volume maior do solvente para extrair quase a mesma quantidade do complexo, isto é, para determinações de até 10 microgramas de molibdênio. Além disso, quando a extração foi feita com solvente mais denso que a água, houve uma grande dificuldade em se separar as fases após a agitação. Chegando às vêzes, necessitar-se esperar até 30 minutos para se poder obter as fases límpidas. Por outro lado, com acetato de butila - ou de amila, obtém-se perfeita separação das fases em menos de 5 minutos.

A extração com acetato de butila, pelas razões expostas, foi escolhida para os estudos realizados. Essa escolha foi em virtude de que na época da realização dêste trabalho, o acetato de butila foi mais fàcilmente encontrado no comércio de reativos em um estado de pureza suficiente para o estudo em aprêço.

3.1.4.2 - Escolha do comprimento de onda.

Escolhido como solvente o acetato de butila, observa-se através do exame da figura 5, que o espectro de absorção do complexo colorido neste solvente, apresenta dois valores de máxima absorção, respectivamente a 430 e 680 milimicrons. A escolha do comprimento de onda de 680 milimicrons foi ditada pelo fato de que êsse máximo é mais pronunciado que o outro, favorecendo a sensibilidade do método.

3.1.5 - Concentração de diversos ácidos e sua influência na formação do complexo.

MILLER & LOWE (1940), realizando estudos sôbre a determinação qualitativa do molibdênio pelo ditiol, efetuaram as reações em meio 2 normal em ácido clorídrico.

BAGSHAVE & TRUMAN (1947) salientaram que as soluções de ácido clorídrico de densidade entre 1,075 e 1,182, são mais favoráveis à reação e às leituras dos extratos obtidos nas mencionadas condições, foram uniformes entre 5 e 40 minutos. Verificaram também que 1 mililitro de uma mistura contendo 15% de H_2SO_4 e 15% de H_3PO_4 não influiu nas leituras.

BICKFORD et al (1948), estudando a determinação conjunta do tungstênio e molibdênio, concluiram que com a amostra preparada por via úmida, usando H_2SO_4 (1+3) e HNO_3, pode ser determinado o molibdênio sem posterior ajuste do pH, desde que todo o ácido nítrico tenha sido eliminado.

PIPER & BECKWITH (1948), também fizeram digestão com H_2SO_4 e $HClO_4$ e determinaram o molibdênio, sem ajustar a acidez da solução.

SHORT (1951), trabalhando na determinação simultânea de tungstênio e molibdênio, verificou que a redução do Mo^{VI} a Mo^{V} é favorecida pela alta acidez. Salientou que para a determinação simultânea de tungstênio e molibdênio, é preferível trabalhar em baixa acidez, a fim de evitar que o tungstênio interfira na determinação do molibdênio. Êsse autor trabalhou em meio do ácido clorídrico a 50%.

ALLEN & HAMILTON (1952) trabalharam com concentração em ácido sulfúrico entre 6 a 14 normal, sem encontrar diferenças nos seus resultados.

CLARK & AXLEY (1955) estudaram o efeito da concentração do ácido clorídrico na formação do complexo entre molibdênio e ditiol. Segundo êsses autores, a reação se processa em concentração de ácido clorídrico entre 0,7 a 4,0 normal. Os mesmos autores preferiram usar uma solução 4 normal em ácido clorídrico, a fim de obter uma separação mais eficiente entre a fase aquosa e a do solvente. A ação do ácido nítrico é, segundo os citados autores, bastante inconveniente, pois algumas gotas dêsse oxidante sao suficientes para destruir o composto formado.

GILBERT (1956) verificou a formação do complexo colori

do em meio sulfúrico, perclórico e clorídrico. Em soluções de 8 a 12 normal em ácido sulfúrico as leituras foram constantes, porém abaixo e acima dêsses limites decairam bastante. Nas soluções -- clorídricas e perclóricas com o pH entre 2 e 1, as leituras foram constantes, porém aumentaram com o decréscimo de pH, para ambos os ácidos.

HOBART & HURLEY (1962), estudaram as condições para a formação do complexo e constataram que o mesmo se formou em meio fortemente ácido, isto é, a acidez de 8 a 11 normal em ácido sulfúrico e clorídrico não afetou o complexo formado. Os mesmos autores verificaram que para o ácido clorídrico isolado, a variação na concentração do ácido de 0,8 a 2,0 normal, não influenciou a formação do ditiolato.

Conforme se verifica, o assunto é controvertido e é de se supor que também neste caso a quantidade usada de reativo, tenha influenciado os resultados obtidos pelos diversos autores.

Para o estudo da influência dos diversos ácidos na formação dos complexos, conforme será descrito adiante, foram empregados os seguintes reativos:

Solução de ditiol a 0,2%, preparada conforme descrito em 3.1.2.1a.

Solução padrão de molibdênio, preparada conforme descrito em 3.1.2.1b.

Acetato de butila, p.a.

Solução de ácido clorídrico destilado 6 normal.

Solução de ácido sulfúrico 18 normal. Preparada a partir da diluição de ácido sulfúrico concentrado p.a.

Solução de ácido nítrico 14 normal. Preparada por destilação.

Solução de ácido perclórico 11 normal. Produto comercial p.a.

3.1.5.1 - Influência do ácido clorídrico

Quantidades variáveis do ácido clorídrico 6 normal foram adicionadas ao funil de separação, contendo 5 mililitros da solução padrão de molibdênio com 1 micrograma por mililitro. O experimento foi conduzido de tal maneira, que ao se completar o volume a 45 mililitros com água desmineralizada, as concentrações em ácido clorídrico apresentaram os valores descritos no quadro 9.

A seguir, foram adicionados dois mililitros de solução de ditiol a 0,2% e agitou-se o funil. Após 10 minutos, foi feita a extração do complexo formado com 4 ml de acetato de butila, mediante agitação durante meio minuto. As leituras foram realizadas no espectrofotômetro Beckman modêlo B, com comprimento de onda ajustado a 680 milimicrons.

QUADRO 9 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido clorídrico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio. Densidades óticas obtidas com concentrações - variáveis de ácido clorídrico. 100% de transmissão com água desmineralizada.

Concentração de HCl normalidade	Quantidade de molibdênio microgramas	Densidade ótica
3,9	0	0
0,1	5	0,31
0,3	5	0,33
0,6	5	0,34
1,3	5	0,35
2,6	5	0,35
3,9	5	0,35
4,5	5	0,35
5,2	5	0,36

Conforme se observa no quadro 9, são uniformes as leituras entre as concentrações de 1,3 a 4,5 normal em ácido clorídrico. É importante salientar que a separação das fases é mais rápida quanto maior a concentração em ácido. Assim, nas soluções de 1,3 a 5,2 normal, 10 minutos após a agitação, as fases estavam completamente separadas.

3.1.5.2 - Influência do ácido sulfúrico

As soluções contendo concentrações variáveis de ácido sulfúrico, foram preparadas de maneira similar às descritas em 3.1.5.1, sòmente que adicionando-se H_2SO_4 18N, em lugar de ácido

clorídrico. As quantidades dos demais reativos, assim como o procedimento para extração e leitura forma idênticos aos já descritos para o estudo da influência do ácido clorídrico. As soluções de concentração de H_2SO_4 superior a 12 normal, não são recomendadas por apresentarem dificuldades na aplicação do método, principalmente porque acarretam variações na solubilidade do solvente usado.

No quadro 10 são apresentados os resultados obtidos -- com concentrações variáveis de ácido sulfúrico.

QUADRO 10 - Estudo da influência de diversas concentrações de -- ácido sulfúrico sôbre a formação de ditiolato de molibdênio. Densidades óticas obtidas em concentrações variáveis de ácido sulfúrico. 100% de transmissão com água destilada.

Concentração de H_2SO_4 normalidade	Quantidade de molibdênio microgramas	Densidade ótica
1,2	0	0
0,4	5	0,35
1,0	5	0,35
2,0	5	0,35
4,0	5	0,35
8,0	5	0,35
12,0	5	0,35

Conforme se verifica pelos dados do quadro 10, a influência da concentração de ácido sulfúrico, pode ser considerada nula no intervalo estudado, ou seja, de 0,4 a 12 normal.

3.1.5.3 - Influência dos ácidos nítrico e perclórico

No estudo da influência do ácido nítrico, a marcha analítica seguida foi a mesma descrita em 3.1.5.1 e 3.1.5.2. Sòmente que empregando-se solução de ácido nítrico 14 normal em lugar das soluções de ácido clorídrico ou sulfúrico.

Os dados expostos no quadro 11 possibilitam uma avaliação da ação do ácido nítrico sôbre a formação do complexo.

QUADRO 11 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido nítrico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio. Densidades óticas obtidas com concentrações variáveis de ácido nítrico. 100% transmissão com água destilada.

Concentração em HNO_3 normalidade	Quantidade molibdênio microgramas	Densidade ótica
1,6	0	0,24
0,2	5	0,27
0,3	5	0,23
1,6	5	0,12
3,1	5	--

Os resultados do quadro 11 comprovam a ação destruidora que o ácido nítrico exerce sôbre o complexo. Convém esclarecer que as soluções de normalidade 1,6 e 3,1 apresentam uma separação das fases muito lenta e o extrato apresenta-se com uma côr amarelada, diferente da côr verde do complexo de molibdênio e ditiol.

A influência do ácido perclórico foi estudada, preparando-se as soluções da maneira já descrita no estudo dos outros ácidos. Também a extração e leitura seguiram as normas gerais já descritas nos estudos precedentes.

O quadro 12 apresenta os resultados obtidos com concentrações variáveis de ácido perclórico.

Os dados do quadro 12 mostram que o ácido perclórico não influencia a reação dentro das condições estudadas.

3.1.5.4 - Influência da mistura de ácidos

As soluções preparadas para êste estudo, seguiram a mesma marcha já descrita em 3.1.2.1. Porém, foram acrescentadas quantidades diversas dos ácidos estudados, a fim de se obter as

QUADRO 12 - Estudo da influência de diversas concentrações de ácido perclórico sôbre a formação do ditiolato de molibdênio. Densidades óticas obtidas com concentrações variáveis de ácido perclórico. 100% de transmissão com água destilada.

Concentração de $HClO_4$ normalidade	Quantidade molibdênio microgramas	Densidade ótica
1,3	0	0
0,3	5	0,35
0,5	5	0,35
1,3	5	0,35
2,6	5	0,35
5,1	5	0,35

concentrações descritas no quadro 13.

QUADRO 13 - Influência da mistura de diversos ácidos em diferentes concentrações sôbre a formação do complexo. Densidades óticas obtidas com concentrações variáveis dos diversos ácidos. 100% de transmissão com água destilada.

Acidez total e.g H^+/l	Concentração dos ácidos H_2SO_4 N	HCl N	$HClO_4$ N	HNO_3 N	Quantidade de molibdênio microgramas	Densidade ótica
8,5	6	2	0,5	0	0	0
4,0	0	4	0	0	5	0,35
10,0	6	4	0	0	5	0,34
8,5	6	2	0,5	0	5	0,35
8,6	6	2	0,5	0,1	5	0,24

Mais uma vez, os dados do quadro 13, mostram a influência que tem o ácido nítrico, destruindo o complexo. As demais misturas de ácidos em diversas concentrações, não afetaram a formação do complexo formado nas condições descritas.

Conforme se observa, entre as concentrações de 1,3 e 4,5 normal em ácido clorídrico, de 0,4 a 12,0 normal em ácido sulfúrico, de 0,3 a 5,1 normal em ácido perclórico não foi notada influência na formação do complexo. Porém, o ácido nítrico afetou a formação de ditiolato de molibdênio.

É importante frisar que a quantidade de reativo usada (2 ml de solução a 0,2%) representa um excesso ponderável de ditiol sôbre a quantidade de molibdênio da solução. É possível que dentro das concentrações estudadas dos diversos ácidos, porém com quantidades menores de ditiol ou maiores de molibdênio, êsses resultados sejam contrariados.

3.1.6 - Estabilidade do complexo

A maioria dos autores que estudou o método do ditiol de determinação do molibdênio, tem acentuado que uma de suas maiores vantagens é a grande estabilidade do composto colorido formado.

WELLS & PEMBERTON (1947), estudando o método para a análise de molibdênio em aço, verificou que quando o complexo era extraido com acetato de amila, a côr obtida era estável pelo menos 24 horas após a extração.

ALLEN & HAMILTON (1952), fizeram a extração do complexo colorido com éter de petróleo e verificaram que o complexo, nesse solvente, era estável por 24 horas depois de extraido, separado ou não da fase aquosa.

CLARK & AXLEY (1955), extrairam o complexo com acetato de isoamila e constataram a estabilidade de sua côr, mesmo depois de transcorridos 14 dias.

O estudo da estabilidade do complexo visou a complementação dos dados já existentes sôbre êsse assunto, principalmente no que se refere à estabilidade do ditiolato, no solvente empregado neste trabalho, ou seja, o acetato de butila.

As condições para o estudo foram as mesmas que têm sido usadas para os demais aspectos do método até agora estudados. Assim, o complexo foi formado em meio 4 normal em ácido clorídri-

co, fazendo-se reagir 5 microgramas de molibdênio com 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%. O volume da solução foi completado a 45 ml com água desmineralizada e as extrações foram feitas com 4 mililitros de acetato de butila, após transcorridos 10 minutos da adição da solução de ditiol. O extrato foi recolhido na cubeta do espectrofotômetro Beckmann modêlo B e as leituras foram feitas no comprimento de onda de 680 milimicrons, nos intervalos de tempo indicados no quadro 14. Para verificar se o contato com a solução aquosa influiria na estabilidade, foram preparadas outras soluções e feita a extração conforme já foi descrito, porém o solvente permaneceu em contato com a solução aquosa, só sendo passado para cubeta do espectrofotômetro no momento da leitura.

No quadro 14, podem ser apreciados os resultados obtidos.

QUADRO 14 - Estudo da estabilidade do ditiolato de molibdênio. Densidade ótica do complexo em função do tempo. 100% de transmissão com água destilada.

Tratamento	Intervalo de tempo					
	10 min. D.O.	30 min. D.O.	1 hora D.O.	5 horas D.O.	24 horas D.O.	48 horas D.O.
Extraido imediatamente	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Em contato c/ a solução aquosa até o momento da extração	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

Conforme se verifica pelo exame dos dados do quadro 14, o complexo é de fato bastante estável, tanto em contacto com a solução aquosa, como separado.

3.1.7 - Influência de diversos íons

O método do ditiol, apesar de ser considerado mais sensível que os demais métodos colorimétricos de determinação do molibdênio, é tido como menos seletivo (SANDELL, 1959). Daí a importância do estudo da interferência de outros íons.

CLARK (1936) e MILLER & LOWE (1940), relataram a reação do ditiol com vários metais. HAMENCE (1940), ao estudar o método do ditiol na determinação do molibdênio, descreveu a reação que também se passa entre ditiol e tungstênio.

Após êsses trabalhos iniciais, inúmeras têm sido as contribuições a respeito da reação entre o 4 metil-1,2-dimercapto benzeno e diversos cátions.

MILLER (1941; 1944), também descreveu a reação entre o ditiol e o molibdênio, tungstênio e rênio, salientando que os três metais produzem um composto verde com o citado reativo.

BAGSHAVE & TRUMAN (1947), trabalhando em meio de ácido clorídrico de densidade 1,06 verificaram que níquel, cromo, manganês, silício, vanádio, alumínio e titânio não formam compostos coloridos com o ditiol.

WELLS & PEMBERTON (1947), estudaram a influência de diversos elementos na determinação do molibdênio em amostras de aço contendo aproximadamente 0,7% dêste cátion e usando 4 miligramas de amostra nas determinações. Verificaram que 16% de tungstênio, 25% de níquel ou cromo, 1% de titânio e 5% de silício ou selênio não tem influência na determinação, porém 10% de cobre tornam o extrato escuro.

BICKFORD et al (1948), indicaram que a côr do composto formado entre ditiol e tungstênio, quando dissolvido em acetato de butila, é verde azulada, e a do ditiolato de molibdênio nas mesmas condições, é verde amarelada. Ressaltaram que a maioria dos ditiolatos dos metais são insolúveis no acetato de butila. Êsses autores estudaram o composto formado entre o ditiol e os cátions férrico e cúprico, verificando que os ditiolatos dos citados íons são escuros e que êsses cátions podem interferir na formação dos demais ditiolatos.

PIPER & BECKWITH (1948), estudaram a determinação de 10 microgramas de molibdênio na presença de 100 a 200 microgramas dos seguintes cátions: estanho, tungstênio, titânio, tório, vanádio, zircônio e urânio. Concluiram que as quantidades estudadas dos citados cátions não tiveram influência. Os mesmos autores estudaram a influência do cobre e do ferro sôbre o método em aprêço, verificaram que o cobre forma um composto negro com o ditiol e que 19 microgramas de cobre já interferem sèriamente; o ferro em quantidade de até dois miligramas não interferiu. Constataram a

eficiência do método através de recuperação com extrato sintético contendo 1,8% de CaO, 0,53% de P_2O_5, 3,5% de K_2O, 1,17% de SiO_2 e 0,05% de Fe_2O_3 obtendo bons resultados.

SHORT (1951) concluiu que, dependendo das condições do meio, os seguintes elementos dão compostos coloridos com o ditiol: prata, mercúrio, arsênico, cobre, cádmio, estanho, chumbo e bismuto, porém dos citados íons só o mercúrio e o arsênico reagem em solução contendo 50% de ácido clorídrico.

ALLEN & HAMILTON (1952) verificaram que bismuto, cobre e estanho formavam complexos coloridos com o ditiol.

CLARK & AXLEY (1955) estudaram diversos interferentes, tais como arsênico, cobre, platina e rênio. Constataram que 100 microgramas de arsênico, 100 microgramas de cobre, 10 microgramas de platina e 10 microgramas de rênio não têm influência sôbre a determinação de 1 micrograma de molibdênio. Porém, 100 microgramas de platina e 100 microgramas de rênio já causavam um êrro positivo apreciável.

WILLIAMS (1955) apresentou uma tabela resumindo a reação de diversos cátions com o ditiol, assim como a solubilidade dos compostos em acetato de isoamila e a côr que apresentam os complexos no citado solvente. Estudaram também a influência de outros cátions como cobre, prata, zinco, mercúrio, alumínio, titânio, estanho, chumbo, vanádio, arsênico, bismuto, cromo, tungstênio, urânio, manganês, ródio, cobalto e níquel. Concluiram que os mencionados elementos, nas quantidades que normalmente ocorrem no solo, não interferiram na análise, quando realizada em meio contendo 18% (em volume) de H_2SO_4. Porém, cobre, prata e mercúrio formam compostos insolúveis com o ditiol, que podem prejudicar a análise. O autor em aprêço recomendou a separação prévia dêsses elementos.

CLARK & NEVILLE (1959), comentaram o uso de ditiol na química analítica qualitativa. Êsses autores incluiram em seu trabalho uma tabela dos precipitados obtidos pela reação de diversos cátions com o ditiol e indicaram também a concentração em ácido clorídrico, necessária para a formação dos compostos. Assim, quando o meio era de 1 a 6 normal em ácido clorídrico, deram reação com o ditiol os seguintes cátions: cobre, cobalto, bismuto, estanho divalente, antimônio trivalente, prata, tungstênio e platina, além do molibdênio.

STEPANOVA & YAKUNINA (1962), estudando o método de determinação de molibdênio em rochas, verificaram que 0,4 miligrama de tungstênio, 10 miligramas de chumbo, manganês, vanádio ou titânio não interferiram, porém concentrações acima de 10% de ferro, bismuto, antimônio, ou estanho já causaram interferência.

HOBART & HURLEY (1962) verificaram que um miligrama de ferro, níquel, vanádio, alumínio ou cobalto não interferem na determinação de 50 microgramas de molibdênio.

Pela revisão feita a respeito dos íons interferentes no método de determinação de molibdênio pelo tolueno-3,4-ditiol, é possível notar-se que para a análise de vegetais e solos, alguns dos cátions citados como interferentes têm grande importância. De outro modo, observa-se que muitos dêsses cátions não ocorrem em vegetais ou solos, ou quando se apresentam nesses materiais, em geral sua concentração não causa interferência.

Fundamentando-se nesses fatos, foi feito um estudo sôbre a influência de diversos cátions de ocorrência mais comum em solos e vegetais. Êsse estudo teve por objetivo conhecer os limites de concentração a partir do qual os íons estudados podem causar interferência e a maneira mais prática de eliminá-la.

Em geral, para o estudo dos interferentes, foram considerados separadamente os níveis dos elementos nos solos e vegetais, dada a grande diferença existente nos teores dos diversos íons em cada um dêsses materiais.

3.1.7.1 - Influência do cátion férrico

A determinação do molibdênio em solos e plantas exige uma quantidade apreciável de amostra, a fim de se atingir os limites de sensibilidade do método. Como consequência, a quantidade de ferro que acompanha o extrato dos citados materiais pode atingir valores altos.

Conforme o que já foi citado, observa-se que inúmeros autores já estudaram a influência do ferro sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol (WELLS & PEMBERTON, 1947; BICKFORD et al, 1948; PIPER & BECKWITH, 1948; HOBART & HURLEY, 1962).

Para a análise de vegetais, PIPER & BECKWITH (1948), consideraram que a quantidade de ferro existente nêsse material não causa interferência. Porém, a necessidade de se eliminar a interferência do cátion férrico na análise de solos tem sido res-

saltada por diversos autores (CLARK & AXLEY, 1955; WILLIAMS,1955).

As maneiras sugeridas para eliminar essa interferência têm sido as mais variadas. WILLIAMS (1955) separou o molibdênio do ferro, usando a reação entre o íon tiocianato e o molibdênio, extraiu o composto formado e destruiu o tiocianato por digestão com H_2SO_4 . Para reduzir o ferro férrico, êsse autor usou o ácido ascórbico.

CLARK & AXLEY (1955) tentaram eliminar a influência do ferro, usando diversas substâncias. Com citrato de amônio, tartarato de amônio, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido tioglicólico, cloridrato de hidroxilamina, fluoreto de sódio, sulfito de sódio, tiossulfato de sódio e cloreto estanoso, não obtiveram resultados satisfatórios. Êsses mesmos autores indicaram o uso de solução de iodeto de potássio para reduzir o ferro e solução de .... tiossulfato de sódio para oxidar o iodo formado, como a maneira encontrada para eliminar a influência do ferro.

A técnica proposta por CLARK & AXLEY (1955) é a que -- tem sido utilizada por diversos autores (LOTT et al, 1961; STEPANOVA & YAKUNINA, 1962; BINGLEY, 1963).

Do que foi descrito, observa-se que o ferro trivalente influencia a reação, porém sòmente a partir de uma quantidade ainda não bem determinada, nota-se também que a maneira mais prática de se eliminar a influência do citado cátion, parece ser a redução dêste.

A questão da redução do íon férrico com iodeto de potássio, tem suscitado dúvidas e pode acarretar inconvenientes,conforme será observado mais adiante.

O estudo efetuado tinha a finalidade de resolver os aspectos acima relacionados, principalmente procurando-se adotar uma técnica bem simplificada para êsse fim.

Os reativos empregados para o estudo da interferência do íon férrico e sua eliminação foram os seguintes:

Acetato de butila p.a.

Solução 6 normal de ácido clorídrico destilado

Solução de ditiol a 0,2%. Preparada conforme 3.1.2.1a

Solução padrão de molibdênio. Preparada conforme 3.1.2.1b

Solução de ferro trivalente. Preparada a partir de Fe_2O_3 p.a., dissolvido à quente com ácido clorídrico 6 normal des

tilado. O material, depois de sêco, foi retomado com ácido clorídrico e água desmineralizada, de maneira a se obter uma solução 1 normal em ácido clorídrico e contendo 1 miligrama de ferro por mililitro. Outra solução de ferro trivalente foi obtida da mesma forma, porém preparada de maneira a conter 25 miligramas de ferro por mililitro.

Solução de ferro divalente contendo 2,5 miligramas de ferro II, por mililitro. Preparada a partir de $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ p.a. e a cada 100 mililitros desta solução foram adicionados 2 mililitros de HCl 6 normal. A solução foi preparada momentos antes de usar.

Solução de iodeto de potássio a 50% (p/v). Preparada a partir do KI p.a., dissolvido em água desmineralizada.

Solução de tiossulfato de sódio a 10% (p/v). Preparada a partir do $Na_2S_2O_3.5H_2O$ p.a. dissolvido em água desmineralizada.

Soluções de ácido ascórbico a 5% e a 25% (p/v). Preparadas a partir do ácido L(+) ascórbico cristalizado, dissolvido em água desmineralizada. A solução a 5% guardada em vidro escuro e em refrigerador se conservou muito bem, porém a solução a 25% deve ser preparada momentos antes de usar, devido a sua má conservação.

As reações se processaram sempre em meio de ácido clorídrico 4 normal, conforme todos os estudos que vem sendo descritos até agora. Foram usados para a reação de formação do ditiolato, 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%, salvo nos casos especiais, que serão descritos oportunamente.

O volume final no funil de separação foi de 45 mililitros para todos os casos e a extração se processou com 4 mililitros de acetato de butila. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Beckmann, modêlo B, com prisma ajustado no comprimento de onda de 680 milimicrons.

Inicialmente foi feito um estudo da influência do ferro trivalente sôbre a determinação do molibdênio pelo método em estudo.

Foram adicionados aos funís de separação 30 mililitros de ácido clorídrico 6 normal e a seguir acrescentadas as quantidades de ferro e molibdênio indicadas no quadro 15, após o que completou-se o volume a 45 mililitros. A cada funil foram juntados 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2% e a extração foi feita dez minutos após a adição dêsse reativo, sendo as leituras reali-

zadas conforme já descrito. As mesmas quantidades de ferro foram usadas para se proceder a um estudo semelhantes ao que foi relatado anteriormente, sòmente que, foi juntado a cada funil uma quantidade maior de solução de ditiol a 0,2%, isto é, 3 mililitros. As demais condições foram idênticas ao que já foi descrito.

No quadro 15 são apresentados os resultados obtidos das duas formas descritas:

QUADRO 15 - Influência do íon férrico sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol, quando se usa 2 e 3 ml da solução de ditiol a 0,2%.

Molibdênio adicionado microgramas	Ferro III adicionado microgramas	Ditiol a 0,2% mililitros	D.O.	Ditiol a 0,2% mililitros	D.O.
0	0	2	0	3	0
0	1	2	0	3	0
0	2	2	0	3	0
0	3	2	0	3	0
1	0	2	0,07	3	0,07
1	1	2	0,07	3	0,07
1	2	2	0,07	3	0,07
1	3	2	0,07	3	0,07
5	0	2	0,34	3	0,34
5	1	2	0,34	3	0,34
5	2	2	0,29	3	0,34
5	3	2	0,28	3	0,34

Conforme se observa pelos dados do quadro 15, com 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%, o ferro trivalente em quantidades de até 3 miligramas, não afeta a determinação de 1 micrograma de molibdênio. Porém, a determinação de 5 microgramas do citado elemento é perturbada quando é realizada em presença de quantidade do íon férrico superior a 1 miligrama. Usando-se 3 mililitros da mesma solução de ditiol, nota-se que a determinação de até 5 microgramas de molibdênio não é afetada por quantidade igual ou inferior a 3 miligramas de ferro.

É possível que isso ocorra em virtude de uma reação en

tre o ferro trivalente e o ditiol (redução do ferro trivalente), acarretando uma diminuição na concentração do reativo.

Para quantidades maiores de ferro, nos níveis possivelmente encontrados nos nossos solos (PAIVA NETO et al, 1951), a interferência é bem mais marcante conforme comprovam os dados do quadro 16. A reação, também nesse estudo, se processou em condições idênticas às já descritas, isto é, usando-se 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2% e as quantidades de ferro trivalente descritas no quadro 16.

QUADRO 16 - Influência de quantidades de ferro trivalente entre 100 e 300 miligramas na determinação do molibdênio - pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Ferro III adicionado microgramas	D.O.
0	0	0
0	100	0,02
0	200	0,02
0	300	0,05
1	0	0,07
1	100	0,03
1	200	0,02
1	300	0,04
5	0	0,34
5	100	0,06
5	200	0,05
5	300	0,03

Os dados do quadro 16 permitem observar que os resultados obtidos quando em presença de ferro trivalente nas quantidades mencionadas, são erráticos e evidenciam que é necessária a - eliminação da influência causada pelo citado íon.

Já foi visto que a técnica mais usada para eliminar a influência do íon férrico é aquela que foi proposta por CLARK & AXLEY (1955). Essa técnica, conforme já foi apontado, apresenta certos inconvenientes, alguns dos quais já citados pelos próprios

autores que a propuzeram. Porém, a mais importante das objeções, é o fato de que as substâncias nela utilizadas promovem uma redução parcial do molibdênio.

Para comprovar o que acaba de ser indicado, foi feito um estudo, empregando iodeto de potássio e tiossulfato de sódio, cujos resultados são apresentados no quadro 17.

Os dados do quadro 17 foram obtidos fazendo-se reagir em meio de ácido clorídrico 4 normal, 5 microgramas de molibdênio com 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%. Para isso, após adicionar-se o ácido e a solução padrão de molibdênio, o volume foi completado a 45 mililitros. Em seguida, adicionou-se um mililitro de solução de iodeto de potássio a 50%, deixando-se em repouso -- por 5 minutos. Juntou-se 0,2 ml de uma solução de tiossulfato de sódio a 10% e finalmente acrescentou-se à solução de ditiol. Os funís foram sempre agitados após a adição de cada reativo e as operações seguintes, isto é, a extração e leitura foram feitas de maneira já descrita.

QUADRO 17 - Influência do iodeto de potássio e do tiossulfato de sódio, na determinação do molibdênio pelo método do ditiol. 100% de transmissão com água destilada.

Molibdênio adicionado microgramas	Ferro III adicionado miligramas	Ferro II adicionado miligramas	Solução de KI a 50% mililitros	Solução de $Na_2S_2O_3$ a 10% mililitros	D.O.
0	0	0	1	0,2	0
0	2,5	0	1	0,2	0
5	0	0	0	0	0,33
5	2,5	0	1	0,2	0,33
0	0	2,5	1	0,2	0
5	0	0	1	0,2	0,25
5	0	2,5	1	0,2	0,25

Os dados do quadro 17 mostram que o uso de iodeto de potássio e tiossulfato de sódio exige a presença de determinada quantidade de ferro, caso contrário, os reativos utilizados provàvelmente reduzem o molibdênio, causando uma diminuição na sensibi

lidade do método. Daí a necessidade de se adicionar aos padrões e aos extratos, a serem analizados uma determinada quantidade do cátion férrico. Para evitar êsse inconveniente, seria necessário o uso de um redutor que agisse sôbre o ferro trivalente sem causar a redução do molibdênio.

Pelos dados precedentes nota-se que provàvelmente o maior inconveniente da presença do íon férrico, seja a oxidação do ditiol por êsse cátion, causando a interferência já observada. Por outro lado, a presença de quantidades elevadas de ferro trivalente, dão origem a um precipitado escuro que interfere de forma pronunciada nas absorções obtidas.

CLARK & NEVILLE (1959) indicam que o ferro divalente não reage com o ditiol em meio ácido. Portanto, uma das maneiras razoáveis de se tentar a eliminação da influência do íon férrico é procurar reduzí-lo.

O ácido ascórbico tem sido muito usado na redução do íon férrico (WILLIAMS, 1955; ERDEY & SVEHLA, 1963). BINGLEY(1963) usou o ácido ascórbico na redução do iodo, quando empregou iodeto de potássio para reduzir o ferro, em técnica similar a de CLARK & AXLEY (1955). Os autores que acabam de ser citados, não se referiram a uma possível redução de molibdênio hexavalente, pelo reativo em aprêço.

Foi portanto, baseado nesses trabalhos, que procurou-se estudar a eliminação da interferência do íon férrico, mediante a sua redução com ácido ascórbico.

Os estudos adiante descritos foram realizados nas mesmas condições já relatadas. Isto é, em meio 4 normal em ácido clorídrico, volume final de 45 mililitros, reação com 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%, extração com 4 mililitros de acetato de butila e leituras no espectrofotômetro Beckmann modêlo B, com prisma ajustado a 680 milimicrons. A ordem de adição dos reativos foi a mesma que vem sendo seguida até aqui, o ferro trivalente foi adicionado após os padrões de molibdênio, o volume foi ajustado conforme descrito e a seguir acrescentou-se a solução de ácido ascórbico. Transcorridos cinco minutos, juntou-se a solução de ditiol e as demais operações seguiram a marcha já conhecida.

No quadro 18 podem ser examinados os resultados obtidos com soluções de ácido ascórbico a 5%, 10% e 25%.

QUADRO 18 - Influência do ácido ascórbico na determinação do molibdênio pelo ditiol.
I - Eliminação da interferência do ferro trivalente, por redução dêste cátion com ácido ascórbico. 100% de transmissão com água destilada.

Mo µg	Fe^{+3} mg	Ac.ascórbico a 5% ml	D.O.	Mo µg	Fe^{+3} mg	Ac.ascórbico a 10% ml	D.O.	Mo µg	Fe^{+3} mg	Ac.ascórbico a 25% ml	D.O.
0	0	1	0	0	0	5	0	0	0	5	0
0	1	1	0	0	100	5	0	0	100	5	0
0	2	1	0	0	200	5	0,02	0	200	5	0
0	3	1	0	0	300	5	0,02	0	300	5	0
1	0	1	0,07	1	0	5	0,07	1	0	5	0,07
1	1	1	0,07	1	100	5	0,07	1	100	5	0,07
1	2	1	0,07	1	200	5	0,11	1	200	5	0,07
1	3	1	0,07	1	300	5	0,03	1	300	5	0,07
5	0	1	0,34	5	0	5	0,33	5	0	5	0,32
5	1	1	0,34	5	100	5	0,34	5	100	5	0,34
5	2	1	0,34	5	200	5	0,26	5	200	5	0,34
5	3	1	0,35	5	300	5	0,05	5	300	5	0,34

Os dados do quadro 18 mostram que para as quantidades de ferro que podem ser encontradas nos extratos de material vegetal, quando se usa de 3 a 5 gramas de amostra, um mililitro de solução de ácido ascórbico a 5% é suficiente para reduzir todo o ferro. Porém, para quantidades maiores, isto é, baseadas nos teores possìvelmente encontrados em alguns dos solos do Estado de São Paulo, 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 10% foram suficientes para reduzir de 100 a 200 miligramas de íon férrico. Entretanto, quando se usa 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25% até 300 miligramas de ferro foram reduzidos e sua interferência eliminada.

Os resultados apresentados no quadro 18 deixam alguma dúvida a respeito da ação redutora do ácido ascórbico sôbre o molibdênio. Para verificar se o citado reativo, em ausência de ferro, influenciaria a formação do ditiolato de molibdênio, foram feitos estudos com diversas quantidades de molibdênio na amplitude das curvas padrões usadas. As reações se processaram na presença e ausência de ferro trivalente, conforme se verifica no quadro 19.

As reações foram realizadas da mesma maneira como já foi descrito, sòmente que, omitindo-se a solução de ferro trivalente, nas reações em que não entrava êsse elemento.

Os dados do quadro 19 permitem observar que 1 mililitro de ácido ascórbico a 1%, não afeta a absorção dos extratos - das soluções contendo de 0,5 a 10 microgramas de molibdênio, mesmo na ausência de ferro trivalente. Porém, 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25%, em ausência do íon férrico, provàvelmente reduzem o molibdênio, sendo que êsse fenômeno é mais acentuado em quantidades superiores a dois microgramas do citado elemento. Em presença de 100 miligramas de ferro trivalente, observa-se que a redução da absorção não ocorre, mesmo quando se usa 5 mililitros da solução de ácido ascórbico a 25%. É importante ressaltar que a interferência causada pelas diversas quantidades de ferro estudadas são totalmente eliminadas quando se usa as quantidades devidas de ácido ascórbico e isto entre os limites de 0,5 e 10 microgramas de molibdênio.

Considerando o que foi estudado e os resultados obtidos é possível verificar que de fato, a influência do ferro na determinação do molibdênio em vegetais é quase desprezível. O uso de 1 mililitro de solução de ácido ascórbico a 5% garante uma segu-

QUADRO 19 - Influência do ácido ascórbico na determinação do molibdênio pelo ditiol.
II - Verificação da redução do molibdênio em diversos níveis dêsse elemento.
100% de transmissão com água destilada.

Mo µg	D.O.	Mo µg	Ac.ascórbico a 5% ml	D.O.	Mo µg	Ac.ascórbico a 25% ml	D.O.	Mo µg	Fe^{+3} mg	Ac.ascórbico a 5% ml	D.O.	Mo µg	Fe^{+3} mg	Ac.ascórbico a 25% ml	D.O
0	0	0	1	0	0	5	0	0	1	1	0	0	100	5	0
0,5	0,03	0,5	1	0,03	0,5	5	0,03	0,5	1	1	0,03	0,5	100	5	0,03
1,0	0,07	1,0	1	0,07	1,0	5	0,07	1,0	1	1	0,07	1,0	100	5	0,07
2,0	0,15	2,0	1	0,14	2,0	5	0,13	2,0	1	1	0,14	2,0	100	5	0,14
4,0	0,28	4,0	1	0,27	4,0	5	0,26	4,0	1	1	0,28	4,0	100	5	0,28
6,0	0,40	6,0	1	0,40	6,0	5	0,39	6,0	1	1	0,41	6,0	100	5	0,42
8,0	0,55	8,0	1	0,56	8,0	5	0,51	8,0	1	1	0,54	8,0	100	5	0,58
10,0	0,70	10,0	1	0,68	10,0	5	0,64	10,0	1	1	0,69	10,0	100	5	0,70

rança total no que se refere à eliminação da interferência devida a êsse elemento na análise de material vegetal.

Para solos, o problema apesar de ser mais complexo, é totalmente resolvido usando-se 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25% para reduzir o ferro. É evidente que no preparo da curva padrão, conforme veremos adiante, será necessário adicionar uma determinada quantidade de ferro, a fim de evitar a possível redução do molibdênio dos padrões.

3.1.7.2 - Influência do íon cúprico

O cátion cobre divalente apresenta-se como um dos mais importantes interferentes no método de determinação do molibdênio pelo ditiol, principalmente quando se visa a análise de solos e vegetais.

Diversos autores já estudaram a influência do cobre sôbre o método em aprêço, ressaltando os inconvenientes de sua presença (WELLS & PEMBERTON, 1947; BICKFORD et al, 1948; PIPER & ... BECKWITH, 1948; BINGLEY, 1963). Êsses mesmos autores sugerem a necessidade de se eliminar os efeitos da presença do cátion cúprico.

SHORT (1951) salientou que em meio contendo 50%, em volume, de ácido clorídrico, o ditiol não reage com o cobre. Porém, CLARK & NEVILLE (1959), incluem o cobre como um dos cátions que formam precipitado com o ditiol em meio de 1 a 6 normal em ácido clorídrico.

WILLIAMS (1955) verificou que 100 microgramas de cobre não interferem com o método em aprêço. De maneira similar, HOBART & HURLEY (1962) sugerem que sòmente grandes quantidades de cobre podem influenciar a determinação do molibdênio.

Os autores que têm preconizado a eliminação da mencionada interferência usaram a separação prévia do cobre, mediante extração dêsse íon com ditizona (BICKFORD et al, 1948; PIPER & BECKWITH, 1948; WILLIAMS, 1955). É evidente que a técnica proposta por êsses autores torna o método moroso, mais dispendioso e suscetível a êrros.

BINGLEY (1963) propôs a eliminação da influência do cobre por complexação dêsse cátion, usando tiouréia para o mencionado fim.

Do que foi exposto, conclui-se da necessidade de com-

plementação dos dados a respeito do interferente em questão. Para isso, foi realizado um estudo visando determinar-se as quantidades de cobre capaz de interferir no método e a maneira mais prática de eliminar a citada influência.

Os reagentes utilizados nos estudos adiante descritos foram os seguintes:

Solução 6 normal de ácido clorídrico destilado.

Solução de ditiol a 0,2%. Preparada conforme 3.1.2.1a

Solução padrão de molibdênio. Preparada conforme ... 3.1.2.1b

Acetato de butila p.a.

Solução de cobre cúprico, contendo 50 microgramas de Cu^{+2} por mililitro. Preparada a partir do $CuSO_4.5H_2O$ p.a. A concentração do cobre foi verificada pela determinação dêsse elemento por iodometria.

Solução de tiouréia a 9% (p/v). Preparada a partir de $SC(NH_2)_2$ p.a. dissolvida em água desmineralizada.

Solução de ácido tartárico a 50% (p/v). Preparada a partir do ácido d-tartárico p.a., dissolvido em água desmineralizada.

Solução de iodeto de potássio a 50% (p/v). Preparada conforme descrito em 3.1.7.1.

Solução de tiossulfato de sódio a 10% (p/v). Preparada conforme descrito em 3.1.7.1.

A influência do cobre foi verificada, fazendo-se reagir o molibdênio com o ditiol, nas condições descritas em 3.1.7.1, substituindo-se o ferro pelas quantidades de íon cúprico descritas no quadro 20.

Os dados do quadro 20 comprovam que é marcante a influência do cobre na determinação do molibdênio pelo ditiol. Visando-se eliminar essa interferência, foram usados diversos reativos.

Inicialmente, foi tentada a redução do íon cúprico, já que a forma cuprosa do elemento em aprêço não foi citada como interferência ao método de determinação do molibdênio pelo ditiol. Na tentativa dessa redução, foi usado ácido ascórbico a 5% e também iodeto de potássio e tiossulfato de sódio, conforme técnica já descrita para o uso dêsses dois reativos em 3.1.7.1.

QUADRO 20 - Influência do cobre cúprico sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Cobre adicionado microgramas	D.O.
0	0	0
0	50	0
0	100	0,01
0	200	0,02
1	0	0,07
1	50	0,03
1	100	0,03
1	200	0,06
5	0	0,35
5	50	0,23
5	100	0,10
5	200	0,10

Os resultados, conforme demonstram os dados do quadro 21, não foram satisfatórios.

QUADRO 21 - Uso de redutores para eliminar a interferência do cobre sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol.

Mo g	Cu mg	Solução de ácido ascórbico a 5% ml	D.O.	Mo g	Cu mg	Solução de KI a 50% ml	Solução de $Na_2S_2O_3$ a 10% ml	D.O.
	0	1	0	0	0	1	0,2	0
0	100	1	0	0	100	1	0,2	0
1	0	1	0,07	1	0	1	0,2	0,05
1	100	1	0,05	1		1		0,04
5	0	1	0,33	5	0	1	0,2	0,25
5	100	1	0,24	5	100	1	0,2	0,15

Continuando a pesquisa, a fim de encontrar uma substância capaz de eliminar a já citada interferência, foram feitas novas tentativas de redução ou de complexação do íon em aprêço. Assim sendo, realizou-se reações em presença de um mililitro de ácido tartárico a 50%, também sem resultados satisfatórios. O uso de iodeto de potássio e ácido ascórbico conjugados não obteve êxito.

Foram feitas diversas combinações de iodeto de potássio, ácido tartárico e ácido ascórbico sem alcançar bons resultados.

SCHWARZENBACH (1957) sugeriu a tiouréia como complexante para zinco e cobre em meio ácido. BINGLEY (1963), conforme já citado, usou a tiouréia para complexante do cobre no método de determinação do molibdênio pelo ditiol, com ótimos resultados.

Para comprovar os dados obtidos por êsse autor, foi realizado um estudo sôbre a ação complexante da tiouréia.

Para êsse estudo, a reação se processou da mesma forma como vem sendo feito até agora, isto é, em meio 4 normal em ácido clorídrico, com volume final de 45 mililitros e as quantidades de molibdênio e cobre descritas no quadro 22. Após a adição de dois mililitros de solução de tiouréia a 9%, juntou-se 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2% e seguiu-se a marcha já descrita. No quadro 22 são apresentados os resultados obtidos.

Como os dados do quadro 22 demonstram, a tiouréia elimina a interferência do cobre, porém causa uma parcial redução na absorção dos extratos, possìvelmente devido à sua ação redutora sôbre o molibdênio. Êsse inconveniente, conforme será visto adiante, pode ser contornado. Apesar disso os resultados obtidos são satisfatórios, permitindo a eliminação da interferência causada pelo cobre, sem necessidade de uma separação prévia do elemento em aprêço.

3.1.7.3 - Influência conjunta dos cátions férrico e cúprico.

O ferro trivalente e o cobre cúprico são, possìvelmente, os dois mais importantes interferentes na determinação do molibdênio pelo tolueno-3,4-ditiol.

Conforme já foi visto em 3.1.7.1., o ferro causa uma interferência ao método em aprêço a partir de três miligramas do citado íon. Porém, o uso de solução de ácido ascórbico, nas con-

QUADRO 22 - Uso da tiouréia para eliminar a interferência do cobre sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Cobre adicionado microgramas	Tiouréia a 9% mililitros	D.O.
0	0	0	0
0	0	2	0
0	50	2	0
0	100	2	0
0	200	2	0
0	500	2	0
1	0	0	0,07
1	0	2	0,06
1	50	2	0,06
1	100	2	0,06
1	200	2	0,07
1	500	2	0,06
5	0	0	0,34
5	0	2	0,30
5	50	2	0,30
5	100	2	0,31
5	200	2	0,31
5	500	2	0,30

dições já descritas, pode eliminar a interferência causada por altas concentrações dêsse elemento.

Para o cobre, no ítem precedente, foi demonstrada a sua interferência como também foi verificado que dois mililitros de solução de tiouréia a 9%, são suficientes para complexar até 500 microgramas dêsse cátion.

Como convém verificar, se os reativos preconizados para eliminar as mencionadas interferências podem ser empregados conjuntamente, foi feito o estudo adiante descrito.

Os reativos usados, assim como a marcha analítica empregada, já foram descritos em 3.1.7.1 e 3.1.7.2.

QUADRO 23 - Influência do cobre II e ferro III na determinação do molibdênio. Eliminação da interferência com ácido ascórbico e tiouréia. 100% de transmissão com água destilada.

Mo µg	Cu µg	Fe mg	Ácido ascórbico a 5% ml	Tiouréia a 9% ml	D.O.	Mo µg	Cu µg	Fe mg	Ácido ascórbico a 25% ml	Tiouréia a 9% ml	D.O.
0	0	0	1	2	0	0	0	0	5	2	0
0	100	1	1	2	0	0	200	100	5	2	0
0	200	3	1	2	0	0	200	300	5	2	0
0	500	3	1	2	0	1	0	0	0	0	0,07
1	0	0	0	0	0,07	1	0	0	5	2	0,06
1	0	0	1	2	0,06	1	200	100	5	2	0,07
1	100	1	1	2	0,06	1	200	300	5	2	0,07
1	200	3	1	2	0,06	5	0	0	0	0	0,35
1	500	3	1	2	0,06	5	0	0	5	2	0,30
5	0	0	0	0	0,35	5	200	300	5	2	0,34
5	0	0	1	2	0,31	5	200	300	5	2	0,35
5	100	1	1	2	0,31						
5	200	3	1	2	0,31						
5	500	3	1	2	0,31						

No quadro 23 observam-se os resultados obtidos, quando se utiliza ácido ascórbico e tiouréia para eliminar respectivamente a interferência do ferro férrico e do cobre cúprico em níveis variados.

Os dados do quadro 23 permitem verificar que um mililitro de ácido ascórbico a 5% e dois mililitros de tiouréia a 9%, são suficientes para eliminar a interferência causada por até 3 miligramas de ferro trivalente e 500 microgramas de cobre cúprico. Pode-se observar que há um decréscimo na absorção, nos extratos das soluções contendo 1 e 5 microgramas de molibdênio, quando se usa os reativos indicados.

Para os níveis mais elevados de ferro, isto é, nas quantidades possìvelmente encontradas nos solos do Estado de São Paulo, 5 mililitros de ácido ascórbico a 25% e 2 mililitros de tiouréia a 9%, são suficientes para eliminar a interferência de até 200 microgramas de cobre e 300 miligramas de ferro.

É importante ressaltar que os reativos, no caso dessas concentrações mais pronunciadas de ferro, não diminuiram a absorção dos extratos das soluções, possìvelmente porque o excesso de tiouréia reagiu com o ferro trivalente.

3.1.7.4 - Influência do íon alumínio

CLARK & NEVILLE (1959) não incluem o alumínio entre os cátions que reagem com o ditiol em meio ácido. Isso ratifica e concorda com os resultados a que chegaram diversos autores que estudaram a influência do citado íon, sôbre o método de determinação do molibdênio pelo ditiol (BAGSHAVE & TRUMAN, 1947; WILLIAMS, 1955; HOBART & HURLEY, 1962). Os citados autores não estudaram a reação em presença de quantidade superior a 50 miligramas de alumínio.

Como a quantidade do citado cátion nos solos do Estado de S.Paulo pode atingir valores altos (PAIVA NETO et al, 1951) foi feito o estudo adiante descrito, visando elucidar a influência de altas concentrações de alumínio sôbre o método de determinação do molibdênio pelo ditiol.

Os reativos utilizados na sua maioria, já foram descritos nos itens precedentes, merecendo menção especial o seguinte:

Solução de alumínio contendo 25 miligramas de Al^{+3} por mililitro. Preparada a partir de $Al_2SO_4.18H_2O$ p.a. Para cada

500 mililitros da solução foram adicionados 10 mililitros de ácido sulfúrico concentrado.

As reações se processaram de conformidade com o que já foi descrito nos itens 3.1.7.1 e seguintes. As quantidades de alumínio, conforme estão descritas no quadro 24, foram baseadas nos teores possìvelmente encontrados nos solos do Estado de São Paulo (PAIVA NETO et al, 1951).

Os resultados apresentados no quadro 24 permitem observar que o alumínio, mesmo nos altos níveis estudados, não interfere com a determinação do molibdênio. Deve-se salientar que não foi notada a formação de nenhum composto colorido entre o alumínio e o ditiol.

QUADRO 24 - Influência do íon alumínio na determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Alumínio adicionado miligramas	D.O.
0	0	0
0	100	0
0	200	0
0	300	0
1	0	0,07
1	100	0,07
1	200	0,07
1	300	0,07
5	0	0,34
5	100	0,34
5	200	0,34
5	300	0,34

3.1.7.5 - Influência dos ions cálcio e magnésio

Os cátions cálcio e magnésio não estão incluidos, por nenhum dos autores que já estudaram as reações do ditiol, entre os vários cátions que dão reação com êsse composto.

Como tem sido preconizado o uso de ácido ascórbico e

tiouréia para eliminar interferências, foi feito um estudo da influência dos íons em aprêço, com a finalidade de conhecer se a presença de cálcio e magnésio, influiriam na ação dos reativos já citados.

Para êsse estudo, além dos reativos descritos em .... 3.1.7.1 e 3.1.7.2 foram empregados mais os seguintes:

Solução padrão de cálcio. Foi preparada uma solução estoque a partir de $CaCO_3$ p.a. dissolvida em ácido clorídrico 6 normal destilado, na qual verificou-se a concentração correta de cálcio, mediante determinação do elemento pelo método permanganométrico. A partir dessa solução e por diluição com água desmineralizada, preparou-se outra contendo 10 miligramas de cálcio por mililitro.

Solução padrão de magnésio. Foi preparada uma solução estoque a partir de $MgCO_3$ p.a. dissolvido em ácido clorídrico 6 normal destilado e verificou-se a concentração correta de magnésio, por determinação dêsse elemento pelo método gravimétrico baseado na pesagem do pirofosfato de magnésio. A partir dessa solução e por diluição com água desmineralizada, preparou-se uma solução contendo 5 miligramas de magnésio por mililitro.

As reações processaram-se conforme já descrito em .. 3.1.7.1 sendo as quantidades e a ordem de adição dos reativos, -- aquela apresentada no quadro 25. O ditiol foi juntado após a solução de tiouréia.

Mostram os dados do quadro 25 que não há influência -- dos íons cálcio e magnésio sôbre a formação do ditiolato ou sôbre a ação do ácido ascórbico e tiouréia.

3.1.7.6 - Influência do íon vanadato

Diversos autores já mencionaram que o vanádio não forma composto colorido com o ditiol em meio ácido (BAGSHAVE & TRUMAN 1947; CLARK & NEVILLE, 1959).

Os trabalhos realizados com a finalidade de examinar a possível interferência dêsse elemento, concluiram que pequenas quantidades não interferem na determinação do molibdênio pelo ditiol (PIPER & BECKWITH, 1948; WILLIAMS, 1955; STEPANOVA & YAKUNINA, 1962; HOBART & HURLEY, 1962).

BERTRAND (1941a) verificou para vegetais uma concentração de vanádio que variou de 0,27 a 0,42 ppm; para solos o mesmo

(BERTRAND, 1941 b) encontrou concentrações bem maiores, isto é, da ordem de 3,1 a 68 ppm. GOLDSCHMIDT (1954) dá como sendo de 2 a 270 ppm de vanádio, as concentrações possìvelmente encontradas no solo.

QUADRO 25 - Influência dos íons cálcio e magnésio na determinação de molibdênio pelo ditiol, quando se usa ácido ascórbico e tiouréia para eliminar interferência.

Mo µg	Ca mg	Mg mg	Fe(III) mg	Cu(II) µg	Ac.Ascórbico a 5% ml	Ac.Ascórbico 25% ml	Tiouréia 9% ml	D.O.
0	50	20	0	0	0	0	0	0
0	50	20	3	200	1	0	2	0
0	50	20	300	200	0	5	2	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0,07
1	50	20	0	0	0	0	0	0,07
1	50	20	0	0	1	0	2	0,06
1	50	20	0	0	0	5	2	0,06
1	50	20	3	200	1	0	2	0,06
1	50	20	300	200	0	5	2	0,07
5	0	0	0	0	0	0	0	0,35
5	50	20	0	0	0	0	0	0,34
5	50	20	0	0	1	0	2	0,30
5	50	20	0	0	0	5	2	0,30
5	50	20	3	200	1	0	2	0,31
5	50	20	300	200	0	5	2	0,35

Conforme se verifica, a quantidade de vanádio existente em vegetais, parece ser tão baixa que difìcilmente acarretaria interferência na reação. Porém para solos, a questão é mais complexa, o que evidencia a conveniência do estudo que foi feito, visando-se conhecer a quantidade a partir da qual o citado elemento influencia o método em aprêço.

Dos reativos que foram usados no estudo adiante descrito, não foi ainda mencionada a preparação do seguinte:

Solução padrão de vanádio, contendo 100 microgramas de vanádio por mililitro. Preparada a partir de NH_4VO_3 p.a. O sal

foi dissolvido em água quente e completado o volume com água desmineralizada, a fim de se obter uma solução contendo 100 microgramas de vanádio por mililitro.

As reações se processaram nas condições já descritas - no estudo dos demais interferentes. No quadro 26, são apresentados os resultados obtidos.

QUADRO 26 - Influência do ânion vanadato na determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Vanádio adicionado microgramas	D.O.
0	0	0
0	100	0
0	200	0
0	300	0,02
0	400	0,03
0	500	0,04
1	0	0,07
1	100	0,07
1	200	0,07
1	300	0,09
1	400	0,10
1	500	0,12
5	0	0,34
5	100	0,34
5	200	0,34
5	300	0,36
5	400	0,37
5	500	0,38

Os dados do quadro 26 mostram que até 200 microgramas de vanádio não há interferência. Porém, a partir de 300 microgramas do elemento em aprêço, verifica-se que há um êrro positivo apreciável que cresce com o aumento da concentração de vanádio. É preciso ressaltar que o vanádio não forma nenhum precipitado colorido com o ditiol. O que parece suceder é que o ditiol reduz o

íon vanadato produzindo um composto de côr esverdeada, provàvelmente de vanádio trivalente, que passa para a fase do solvente orgânico, produzindo o êrro que se observa pelos resultados do quadro 26.

Pelo que já foi exposto e considerando as quantidades de vanádio que podem ser encontradas em vegetais e solos, é pouco provável a interferência devido a êsse elemento, na análise dos citados materiais.

3.1.7.7 - Influência do cátion zinco

O zinco é considerado como um dos cátions capaz de reagir com o ditiol em meio de ácido clorídrico 1 normal (CLARK & NEVILLE, 1959). Mesmo assim poucos autores têm dedicado atenção a uma possível interferência devido a êsse cátion. WILLIAMS(1955) verificou que a presença de 100 microgramas de zinco não influenciava a determinação de 2 microgramas de molibdênio pelo método em aprêço. Como o citado cátion pode ocorrer em quantidades bastante variáveis em vegetais e solos, foi feito um estudo da reação entre o ditiol e o molibdênio em presença de quantidades relativamente elevadas de zinco.

Entre os vários reativos utilizados, merece destaque a preparação da solução padrão de zinco, já que os demais foram mencionados em itens precedentes.

Solução padrão de zinco. Preparada a partir de zinco metálico p.a. dissolvido em ácido clorídrico a quente. A solução foi sêca em banho de vapor e o material retomado com água desmineralizada. O volume foi completado também com água desmineralizada de maneira a se obter uma solução contendo 500 microgramas por mililitro.

Os dados do quadro 27 permitem observar os resultados obtidos no estudo da influência do zinco. As reações também nesse caso se processaram de acôrdo com o que vem sendo feito em todo o estudo de interferentes.

Conforme se pode observar não houve qualquer influência do zinco quando presente desde 500 até 1500 microgramas. Não foi verificada a formação de nenhum precipitado colorido entre o ditiol e o cátion zinco.

QUADRO 27 - Influência do zinco sôbre a determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Zinco adicionado microgramas	D.O.
0	0	0
0	500	0
0	1000	0
0	1500	0
1	0	0,07
1	500	0,07
1	1000	0,07
1	1500	0,07
5	0	0,34
5	500	0,34
5	1000	0,35
5	1500	0,35

3.1.7.8 - Influência do cátion manganês

BAGSHAVE & TRUMAN (1947) parecem ter sido os primeiros autores a estudarem a influência do manganês na determinação do molibdênio pelo ditiol. Os resultados a que chegaram êsses autores, permitiram que concluissem que o manganês não reage com o ditiol em ácido clorídrico de densidade 1,06. Resultados similares a êsse, obtiveram os autores que posteriormente estudaram a influência do citado íon (BICKFORD et al, 1948; WILLIAMS, 1955; CLARK & NEVILLE, 1959; STEPANOVA & YAKUNINA, 1962).

Dos autores citados, os que trabalharam com maior quantidade de manganês foram STEPANOVA & YAKUNINA (1962), que chegaram a obter dados em presença de 10 miligramas de manganês sem observar qualquer interferência.

Como o manganês ocorre em quantidades relativamente elevadas nos solos do Estado de São Paulo (CATANI & GALLO, 1951), foi feito um estudo da reação entre molibdênio e ditiol, em presença de até 15 miligramas de manganês.

Os reativos utilizados nesse estudo foram aquêles já

descritos anteriormente e mais os seguintes:

Solução padrão de manganês contendo 2,5 miligramas de Mn^{II} por mililitro. Preparada uma solução estoque a partir de solubilização de $MnCl_2.4H_2O$ em água desmineralizada. Foi determinada a concentração de manganês nessa solução pelo método gravimétrico baseado na pesagem do pirofosfato de manganês. A partir dessa solução e por diluição com água desmineralizada, foi preparada uma outra, contendo 2,5 miligramas de manganês por mililitro.

As reações se processaram de maneira similar a que já foi descrita no estudo dos demais interferentes, adicionando-se as quantidades do elemento em estudo, conforme se acha descrito no quadro 28.

QUADRO 28 - Influência do manganês sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Manganês adicionado miligramas	D.O.
0	0	0
0	5	0
0	10	0
0	15	0
1	0	0,07
1	5	0,07
1	10	0,07
1	15	0,07
5	0	0,34
5	5	0,34
5	10	0,35
5	15	0,35

Os dados do quadro 28 permitem observar que não há influência do manganês, mesmo quando a reação se processa em presença de 15 miligramas do elemento em aprêço. Convém ressaltar que não foi observada a formação de qualquer composto colorida entre ditiol e manganês.

3.1.7.9 - Influência do cátion titânio

O estudo da possível interferência do cátion titânio, toma particular interêsse no caso de determinações de molibdênio em solos, pelo método do ditiol. GOLDSCHMIDT (1954)salientou que em solos basalticos ou derivados, o teor de titânio pode chegar a 5% ou mais. É conhecida a importância dêsses tipos de solos para a agricultura, daí se concluir que um estudo da influência do titânio sôbre o método em aprêço, é absolutamente necessário.

Inúmeros autores já estudaram a influência do citado cátion (WELLS & PEMBERTON, 1947; BAGSHAVE & TRUMAN, 1947; PIPER & BECKWITH, 1948; WILLIAMS, 1955; STONHILL, 1958; STEPANOVA & YAKUNINA, 1962). Em geral a quantidade máxima de titânio estudada por êsses autores não ultrapassou 10 miligramas, porém STONHILL(1958), chegou a determinar molibdênio em pigmentos de dióxido de titânio e mesmo assim não verificou qualquer influência.

A elevada concentração de titânio que pode ser encontrada nos principais tipos de solos do Estado de São Paulo (VERDADE, 1951) fêz com que se estudasse a determinação do molibdênio pelo ditiol, em presença de quantidades de titânio que variavam de 25 a 100 miligramas.

A influência do titânio foi estudada procedendo-se, as reações da mesma forma como foi feito nos estudos precedentes. É necessário salientar que o meio de reação apresentava uma alta concentração em ácido sulfúrico, mas apesar disso a concentração do meio era igual a 4 e.g de hidrogênio por litro. A grande quantidade de ácido sulfúrico existente na solução era devido à elevada concentração dêsse ácido nos padrões de titânio.

Dos reativos empregados nos estudos da influência do titânio, tem particular interêsse o preparo da solução padrão de titânio.

Solução padrão de titânio contendo 10 miligramas de titânio por mililitro. Preparada a partir do oxalato de titânio e potássio p.a., $K_2TiO(C_2O_4).2H_2O$. O sal foi adicionado a 100 mililitros de H_2SO_4 e aqueceu-se a ebulição por 15 minutos e após a solução tornar-se límpida, o volume foi completado com água desmineralizada. A acidez da solução foi controlada mediante titulação com hidróxido de sódio.

No quadro 29, são apresentados os resultados da determinação de molibdênio em presença de quantidades variáveis de titânio.

QUADRO 29 - Influência do titânio sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Titânio adicionado miligramas	D.O.
0	0	0
0	25	0
0	50	0
0	100	0
1	0	0,07
1	25	0,07
1	50	0,07
1	100	0,07
5	0	0,35
5	25	0,34
5	50	0,34
5	100	0,35

Os dados do quadro 29 mostram que mesmo quantidades elevadas de titânio, isto é, até 100 miligramas do citado elemento, não interferem na determinação do molibdênio pelo ditiol.

3.1.7.10 - Influência do íon cobaltoso

CLARK (1936) já havia verificado que o cobalto forma com o ditiol em meio ácido clorídrico, um precipitado negro. Êsse fato foi ratificado por CLARK & NEVILLE (1959) que indicaram a formação de um precipitado negro, resultante da reação do ditiol com o cobalto em meio de ácido clorídrico de 1 a 6 normal.

Entre os vários autores que estudaram a influência do cobalto no método em aprêço, BAGSHAVE & TRUMAN (1947), WILLIAMS (1955) e HOBART & HURLEY (1962), foi êste último que estudou a reação em presença de maior quantidade do mencionado cátion (1 miligrama). Todos êsses autores não verificaram interferências devido à presença do íon cobaltoso.

A presença do cobalto em vegetais e solos é fato conhecido. HURWITZ & BEESON (1944) encontraram para plantas hortícolas valores entre 0,01 e 0,67 ppm. FUJIMOTO & SHERMAN (1950) de-

terminaram cobalto em diversos vegetais, verificando concentrações que iam de 0,2 a 7,5 ppm. Para solos, êsses mesmos autores obtiveram concentrações que iam de 5 a 156 ppm. do citado elemento. GOLDSCHMIDT (1954) sugeriu, como concentração normal de cobalto no solo, um valor médio de 50 ppm.

Como se observa, os valores encontrados para solos são bem superiores aos encontrados para vegetais, mas não chegam a atingir concentrações muito elevadas. O estudo dêsse interferente, conforme adiante será descrito, foi realizado com quantidades de cobalto possìvelmente encontradas no solo, visando-se complementar os dados já existentes e verificar a possível interferência sôbre o método em aprêço.

Além dos reativos cujo preparo já foi descrito, empregou-se mais o seguinte:

Solução padrão de cobalto. Preparada a partir do $Co(NO_3)_2.6H_2O$ p.a. Inicialmente foi preparada uma solução estoque, contendo aproximadamente 0,5 miligramas de cobalto por mililitro. Nessa solução determinou-se a concentração do cobalto, mediante precipitação dêsse íon, como $K_3[Co(NO_2)_6]$ e posterior titulação do nitrito, oriundo do composto formado com solução padronizada de $KMnO_4$. Verificada a concentração de cobalto na solução, a partir desta e por diluição com água desmineralizada, obteve-se uma outra contendo 50 microgramas de cobalto por mililitro.

As reações se processaram de maneira idêntica à descrita no estudo dos demais interferentes. No quadro 30 são apresentados os resultados obtidos.

Os resultados do quadro 30 evidenciam que o cobalto em quantidade não superior a 200 microgramas não afeta a determinação do molibdênio pelo ditiol.

3.1.7.11 - Influência do íon tungstato

HAMENCE (1940) já havia verificado que o molibdênio e o tungstênio formam com o ditiol compostos de côr esverdeada. MILLER (1941, 1944) estudou a determinação do tungstênio pelo ditiol.

Nota-se portanto, que a reação entre tungstênio e o ditiol já era conhecida há bastante tempo e tem sido estudada conjuntamente com a reação do molibdênio por diversos autores (BAGSHAVE & TRUMAN, 1947; BICKFORD et al, 1948; SHORT, 1951; ALLEN &

HAMILTON, 1952; STEPANOVA & YAKUNINA, 1962; HOBART & HURLEY,1962).

QUADRO 30 - Influência do íon cobaltoso na determinação do molibdênio pelo ditiol.

Molibdênio adicionado microgramas	Cobalto adicionado microgramas	D.O.
0	0	0
0	50	0
0	100	0
0	200	0
1	0	0,07
1	50	0,07
1	100	0,07
1	200	0,07
5	0	0,34
5	50	0,34
5	100	0,34
5	200	0,34

Quanto à interferência do elemento em aprêço, sôbre o método de determinação do molibdênio pelo ditiol, os resultados fornecidos por diversos autores evidenciam que se trata de uma influência marcante, que pode ser contornada de diversas maneiras. Assim, BAGSHAVE & TRUMAN (1947) e WELLS & PEMBERTON (1947) demonstraram que em ácido clorídrico de densidade 1,06, o ditiolato de tungstênio não se forma. De maneira similar, SHORT (1951), verificou que em meio contendo 50% de ácido clorídrico e a frio, o tungstênio não reage com o ditiol. ALLEN & HAMILTON (1952), salientaram que em ácido sulfúrico de 6 a 14 normal, o composto de tungstênio e ditiol não se forma, desde que a reação seja feita à frio.

Outros autores têm evitado a interferência do tungstênio, mediante o uso de agentes complexantes. Desta maneira, o ânion citrato tem merecido a preferência em alguns trabalhos .... (BICKFORD et al, 1948; PIPER & BECKWITH, 1948), enquanto CLARK & AXLEY (1955) e STEPANOVA & YAKUNINA (1962) usaram solução de ácido tartárico a 50% para eliminar a interferência do tungstênio.

QUADRO 31 - Influência do tungstênio sôbre a determinação do molibdênio pelo método do ditiol. Eliminação da interferência com ácido tartárico a 50% .

Mo µg	W µg	D.O.	Mo µg	W µg	Ac. tartárico a 50% ml	D.O.	Mo µg	W µg	Ac. tartárico a 50% ml	D.O.
0	0	0	0	0	1	0	5	200	0,25	0,36
0	50	0	0	200	0	0,02	5	200	0,5	0,35
0	100	0	0	500	0	0,06	1	500	0,25	0,14
0	200	0,02	1	200	0	0,09	1	500	0,5	0,11
1	0	0,07	1	500	0	0,13	1	500	1,0	0,07
1	50	0,07	0	200	0,25	0,01	5	500	0,25	0,38
1	100	0,07	0	200	0,5	0	5	500	0,5	0,37
1	200	0,09	0	500	0,25	0,07	5	500	1,0	0,35
5	0	0,35	0	500	0,5	0,04				
5	50	0,35	0	500	1,0	0				
5	100	0,35	1	200	0,25	0,08				
5	200	0,37	1	200	0,5	0,07				

Nos vegetais e solos é de se supor que ocorram muito pequenas quantidades do íon tungstato, porém visando obter dados a respeito da influência dêsse elemento sôbre a formação de ditiolato de molibdênio, em meio 4 normal em ácido clorídrico, é que foi feito o estudo adiante descrito.

Em algumas reações, usou-se solução de ácido tartárico a 50%, com o intuito de conhecer a ação dêsse reativo, em meio de ácido clorídrico, sôbre o tungstênio.

Dos reativos usados, a solução de ácido tartárico a .. 50% já teve seu preparo descrito em 3.1.7.2, a solução padrão de tungstênio foi preparada da maneira adiante descrita:

Solução padrão de tungstênio. Preparada a partir de $Na_2WO_4.2H_2O$. O sal depois de sêco a 200ºC durante uma hora, foi dissolvido em água desmineralizada, de maneira a se obter uma solução contendo um miligrama de tungstênio por mililitro. Por diluição dessa solução obteve-se outra contendo 50 microgramas de tungstênio por mililitro.

As reações se processaram de forma similar a que tem sido descrito no estudo dos demais interferentes. Os resultados obtidos acham-se no quadro 31.

Pelo exame dos dados do quadro 31, pode-se observar que na presença de até 100 microgramas de tungstênio não aparece nenhuma interferência. Entretanto, ao nível de 200 microgramas do citado elemento, há uma interferência positiva que é eliminada, usando-se 0,5 mililitros de solução de ácido tartárico a 50%. Com 500 microgramas de tungstênio a interferência é mais pronunciada, porém 1 mililitro de solução de ácido tartárico é suficiente para eliminá-la.

De acôrdo com o exposto, para a determinação de molibdênio em solos, como medida de segurança, convém usar 1 mililitro de solução de ácido tartárico a 50%, antes de adicionar a solução de ditiol.

3.1.8 - Sensibilidade do método e relação entre densidade ótica dos extratos e concentração de molibdênio nas soluções.

A alta sensibilidade do método do ditiol na determinação do molibdênio é um fato reconhecido pela maioria dos autores.

É evidente que, como todos os métodos colorimétricos ,

cuja extração do composto colorido é feita com solventes, o método do ditiol de determinação do molibdênio tem sua sensibilidade ligada diretamente à quantidade de solvente usado e mesmo à natureza dêste, conforme já foi visto em 3.1.4.

O volume de solvente usado para a extração do composto colorido, tem variado de acôrdo com os inúmeros autores que estudaram o método e consequentemente, a sensibilidade do método quantitativo depende das diversas técnicas preconizadas.

BICKFORD et al (1948) com a técnica conforme propõem, deram ao método uma ampliturde de 0 a 50 microgramas de molibdênio, com uma sensibilidade de até 0,2 micrograma do elemento, usando acetato de butila como solvente extrator.

PIPER & BECKWITH (1948) usaram 7,5 mililitros de acetato de isoamila para extrair o composto colorido. Verificaram que nessas condições a curva padrão era satisfatória entre 0,2 e 25 microgramas de molibdênio.

ALLEN & HAMILTON (1952) indicaram que no método do ditiol, conforme propõem, a lei de Beer é seguida entre 5 e 15 microgramas de molibdênio. Êsses autores usaram 6,5 mililitros de éter de petróleo como solvente extrator.

CLARK & AXLEY (1955) extrairam o composto formado pela reação entre molibdênio e ditiol, com 5 mililitros de acetato de isoamila. Nessas condições propuseram um método cuja amplitude era de 1 a 10 microgramas de molibdênio.

STONHILL (1958) usou ditiol em solução de acetato de amila, preparou curva padrão de 2 a 50 microgramas de MoO_3 e adicionou 25 mililitros da solução de solvente contendo o reativo.

SANDELL (1959) forneceu uma tabela com a sensibilidade de diversos métodos colorimétricos para a determinação de molibdênio. De acôrdo com êsse autor, a sensibilidade do método do ditiol é superior à dos demais métodos colorimétricos, sendo igual à do método que emprega tiocianato e cloreto cuproso em meio de acetona a 60%. O mesmo autor relata um procedimento para o método em estudo, no qual o composto formado é dissolvido em 25 mililitros de acetato de butila e segue a lei de Beer na amplitude de 1 a 25 microgramas de molibdênio.

ASHBROOK (1959) usou 10 mililitros de tetracloreto de carbono como solvente extrator e a amplitude da curva padrão preparada por êsse autor foi de 2 a 10 microgramas de molibdênio.

LOTT et al (1961) determinaram molibdênio em vegetais pelo ditiol. Prepararam a curva padrão de 2 a 12 microgramas de molibdênio e, utilizaram como solvente extrator, 4 mililitros de acetato de isoamila.

STEPANOVA & YAKUNINA (1962) determinaram até 0,2 micrograma de molibdênio, quando extrairam o composto colorido com 2 mililitros de acetato de isoamila.

Conforme é possível observar pela revisão feita sôbre o assunto, a sensibilidade do método do ditiol para determinação do molibdênio, permite que se faça determinações de pequenas quantidades do elemento, tal como ocorre em vegetais e solos.

Desde o início dêste trabalho, a extração do ditiolato de molibdênio vem sendo feita com 4 mililitros de acetato de butila, visando-se obter uma boa sensibilidade para o método em aprêço. O estudo adiante descrito, procurou demonstrar a razoável sensibilidade que pode ser alcançada mediante o emprêgo da técnica proposta.

Conforme será visto oportunamente, a linearidade entre densidade ótica dos extratos contendo o composto colorido e as quantidades de molibdênio das soluções, é obedecida pelo menos até o limite de 10 microgramas de molibdênio. O autor não se preocupou em ampliar êste limite, dado que valores acima de 10 microgramas do elemento, são raramente encontrados em vegetais ou solos e no caso de concentrações tão elevadas, seria preferível usar diluições a fim de atingir valores mais baixos.

Os aparelhos empregados, os reativos usados e a marcha analítica para o preparo das curvas padrões são descritos a seguir:

Para a obtenção dos valores das densidades óticas das soluções foram usados os seguintes aparelhos: Espectrofotômetro - Beckman modêlo B, dotado de cubetas de 10x10x45 mm; Colorímetro - Klett-Summerson, dotado de microtubos, para um volume mínimo de solução igual a dois mililitros.

Os reativos empregados foram os seguintes:

Ácido clorídrico concentrado p.a.

Solução 6 normal de ácido clorídrico destilado.

Solução de ditiol a 0,2%. Preparada conforme 3.1.2.1a.

Solução padrão de molibdênio. Preparada conforme -- 3.1.2.1b.

Solução padrão de ferro trivalente, contendo 25 miligramas de Fe^{+3} por mililitro. Preparada conforme 3.1.7.1.

Solução padrão de ferro trivalente, contendo 1 miligrama de Fe^{+3} por mililitro. Preparada conforme 3.1.7.1.

Solução de ácido ascórbico a 5%. Preparada conforme 3.1.7.1.

Solução de ácido ascórbico a 25%. Preparada conforme 3.1.7.1.

Solução de tiouréia a 9%. Preparada conforme 3.1.7.2.

Solução de ácido tartárico a 50%. Preparada conforme 3.1.7.2.

Solução de tiocianato de potássio a 30% (p/v). Preparada a partir de KCNS p.a. dissolvido em água desmineralizada.

Solução de cloreto estanoso a 40% (p/v). Preparado -- dissolvendo-se 20 g de $SnCl_2.2H_2O$ em 10 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e quente e a seguir completando-se o volume a 50 mililitros com água desmineralizada.

Mistura de solventes, constituida de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico em partes iguais em volume.

Acetato de butila p.a.

a) Curva padrão contendo de 0,5 a 10,0 microgramas de Mo para ser usada na determinação de molibdênio em vegetais.

A curva padrão relacionando densidade ótica dos extratos e quantidade de molibdênio foi feita da seguinte maneira:

Oito funís separadores de Pyrex com capacidade para 125 mililitros foram escolhidos e em cada um dêles assinalado o volume de 45 mililitros. Foram adicionados a cada um, 30 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e foram acrescentados 0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0 mililitros da solução padrão de molibdênio contendo 1 micrograma por mililitro. Os funís foram tampados e agitados, após o que foram juntados a cada um dêles, pela ordem e sempre seguido de agitação, os seguintes reativos: 1 mililitro de solução de ácido ascórbico a 5% e 2 mililitros de solução de tiouréia a 9%. Finalmente o volume foi completado a 45 mililitros com água desmineralizada e a seguir adicionou-se 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%.

Transcorridos 10 minutos da adição da solução de ditiol, foram adicionados 4 mililitros de acetato de butila e os funis foram agitados por meio minuto. Após a separação das fases,

a fase aquosa foi drenada e o orifício da torneira e a haste do funil foram sêcos com papel de filtro. O solvente contendo o composto colorido foi transferido para os tubos do colorímetro Klett -Summerson e procedeu-se as leituras, usando-se filtro com máxima absorção entre 640 - 700 milimicrons. Após as leituras no colorímetro, as mesmas soluções foram transferidas para cubeta do espectrofotômetro Beckman e as leituras feitas com prisma do aparelho ajustado no comprimento de onda de 680 milimicrons.

Uma outra curva padrão foi preparada de maneira idêntica à que já foi descrita, sòmente que a extração do ditiolato de molibdênio foi feita usando-se 3 mililitros de acetato de butila.

Deve-se salientar que essas curvas padrão foram feitas visando-se a análise de vegetais e portanto, não continham ferro trivalente.

b) Curva padrão contendo de 0,5 a 10,0 microgramas de molibdênio para ser usada na determinação de molibdênio em solos.

A curva padrão tendo em vista a análise quantitativa - de molibdênio em solos, foi preparada de maneira similar à descrita anteriormente, só que após a adição dos padrões de molibdênio, foram acrescentados pela ordem e sempre seguido de agitação os seguintes reativos: 2 mililitros de solução de ferro trivalente contendo 25 mg de Fe^{+3} por mililitro, 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25%, 2 mililitros de solução de tiouréia a 9% e 1 mililitro de solução de ácido tartárico a 50%. Após ajustar o volume a 45 mililitros com água desmineralizada, foram adiciona-- dos 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%. A extração foi feita com acetato de butila, após transcorridos 10 minutos da adição do ditiol. Deve-se ressaltar que para evitar que o volume ultrapassasse 45 mililitros, em geral usou-se 15 mililitros de ácido clorídrico 12 normal, em lugar da quantidade de ácido citado em 3.1.8a.

Também neste caso foram feitas extrações com 4 e 3 mililitros de acetato de butila. As leituras foram realizadas da maneira já descrita no preparo da curva para determinação de molibdênio em vegetais.

c) Comparação da sensibilidade entre o método do ditiol e o método que emprega tiocianato e cloreto estanoso.

O método do tiocianato-cloreto estanoso é sem dúvida, o método colorimétrico mais empregado na determinação do molibdê-

nio. Em vista disso, escolheu-se êsse método para comparar sua sensibilidade com a do método do ditiol, quando empregado de acôrdo com a técnica proposta neste trabalho.

Dessa maneira foi preparada uma curva padrão pelo método do tiocianato-cloreto estanoso, com técnica similar a de .... JOHNSON & ARKLEY (1954), sendo que o composto colorido foi extraido com 3 mililitros da mistura de solventes constituida de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico. As leituras foram feitas no espectrofotômetro Beckmann modêlo B, com comprimento de onda ajustado a 470 milimicrons.

No quadro 32, estão os resultados obtidos na determinação das densidades óticas dos extratos das soluções preparadas conforme descrito em a, b e c, inclusive com o método do tiocianato - cloreto estanoso, quando as leituras foram feitas no espectrofotômetro-Beckmann modêlo B. No quadro 33 são apresentadas as densidades óticas obtidas com o colorímetro Klett-Summerson, usando-se os extratos obtidos da maneira descrita em a, b e c.

Os resultados dos quadros 32 e 33 permitem observar o seguinte:

O método do ditiol conforme é proposto para vegetais é mais sensível que o método do tiocianato - cloreto estanoso, mesmo quando se usa 4 mililitros de solvente para o método do ditiol e 3 mililitros para o método do tiocianato - cloreto estanoso. Essa diferença é mais evidente, quando se usa a mesma quantidade do solvente em ambos os métodos.

Empregando-se a técnica descrita para solos, obtem-se maior sensibilidade do que aquela obtida com o processo indicado para vegetais, em razão da presença de elevada quantidade de ferro trivalente, o que evita uma diminuição da absorção dos extratos, fato êsse já comentado em 3.1.7.3.

Na técnica proposta para solos, com extração com 3 mililitros de solvente, a separação das fases foi muito lenta e devido à circunstâncias não bem determinadas, algumas vêzes obteve-se um extrato contendo água, o que traz inconvenientes para a determinação colorimétrica. Porém, com 4 mililitros do solvente não se observou nenhum dêsses fenômenos e ao contrário, obteve-se uma ótima separação das fases.

Em ambos os aparelhos utilizados, foi obtida uma relação linear entre densidade ótica dos extratos das soluções e a

QUADRO 32 - Relação entre densidade ótica e quantidade de molibdênio. Comparação entre o método do ditiol conforme é proposto para vegetais e solos e o método do tiocianato-cloreto estanoso. Leituras no espectrofotômetro Beckman modêlo B. 100% de transmissão na água destilada.

Mo	Curva padrão conforme 3.1.8a Extração com		Curva padrão conforme 3.1.8b Extração com		Método do tiocianato-cloreto-estanoso
	4 mililitros	3 mililitros	4 mililitros	3 mililitros	
µg	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.	D.O.
0	0	0	0	0	0
0,5	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02
1,0	0,06	0,07	0,07	0,09	0,04
2,0	0,12	0,15	0,15	0,19	0,08
4,0	0,23	0,31	0,28	0,36	0,17
6,0	0,36	0,46	0,41	0,55	0,25
8,0	0,48	0,61	0,56	0,74	0,33
10,0	0,60	0,76	0,68	0,92	0,40

QUADRO 33 - Relação entre densidade ótica e quantidade de molibdênio. Leituras no colorímetro Klett-Summerson.

Mo	Curva padrão conforme 3.1.8a Extração com 4 mililitros D.O.	Curva padrão conforme 3.1.8a Extração com 3 mililitros D.O.	Curva padrão conforme 3.1.8b Extração com 4 mililitros D.O.	Curva padrão conforme 3.1.8b Extração com 3 mililitros D.O.
0	0	0	0	0
0,5	13	18	16	21
1,0	26	36	32	42
2,0	53	74	64	86
4,0	108	150	128	172
6,0	162	230	191	258
8,0	216	297	242	335
10,0	270	371	302	414

quantidade de molibdênio no intervalo de 0,5 a 10 microgramas do mencionado elemento, como se comprova examinando as figuras 8, 9, 10 e 11.

Pelo exposto conclui-se que o método do ditiol é bastante sensível, se bem que não possibilite determinações de quantidades menores que 0,5 micrograma de molibdênio.

3.1.9 - Eficiência do método na determinação do molibdênio em soluções puras.

Estudados os diversos aspectos de interêsse do método de determinação do molibdênio pelo ditiol e constatada a relação linear existente entre densidades óticas dos extratos e quantidade do elemento, passou-se ao estudo da eficiência do método na determinação do elemento em soluções puras.

Dessa maneira, serão adiante descritos a marcha analítica e os resultados obtidos na determinação de molibdênio em presença de quantidades variáveis de diversos elementos.

Os reativos utilizados neste estudo, além daquêles já descritos nos itens precedentes, foram mais os seguintes:

Solução sintética A - Solução contendo em cada 10 mililitros o seguinte: 3 miligramas de ferro trivalente, 200 microgramas de cobre divalente, 50 miligramas de cálcio, 20 miligramas de

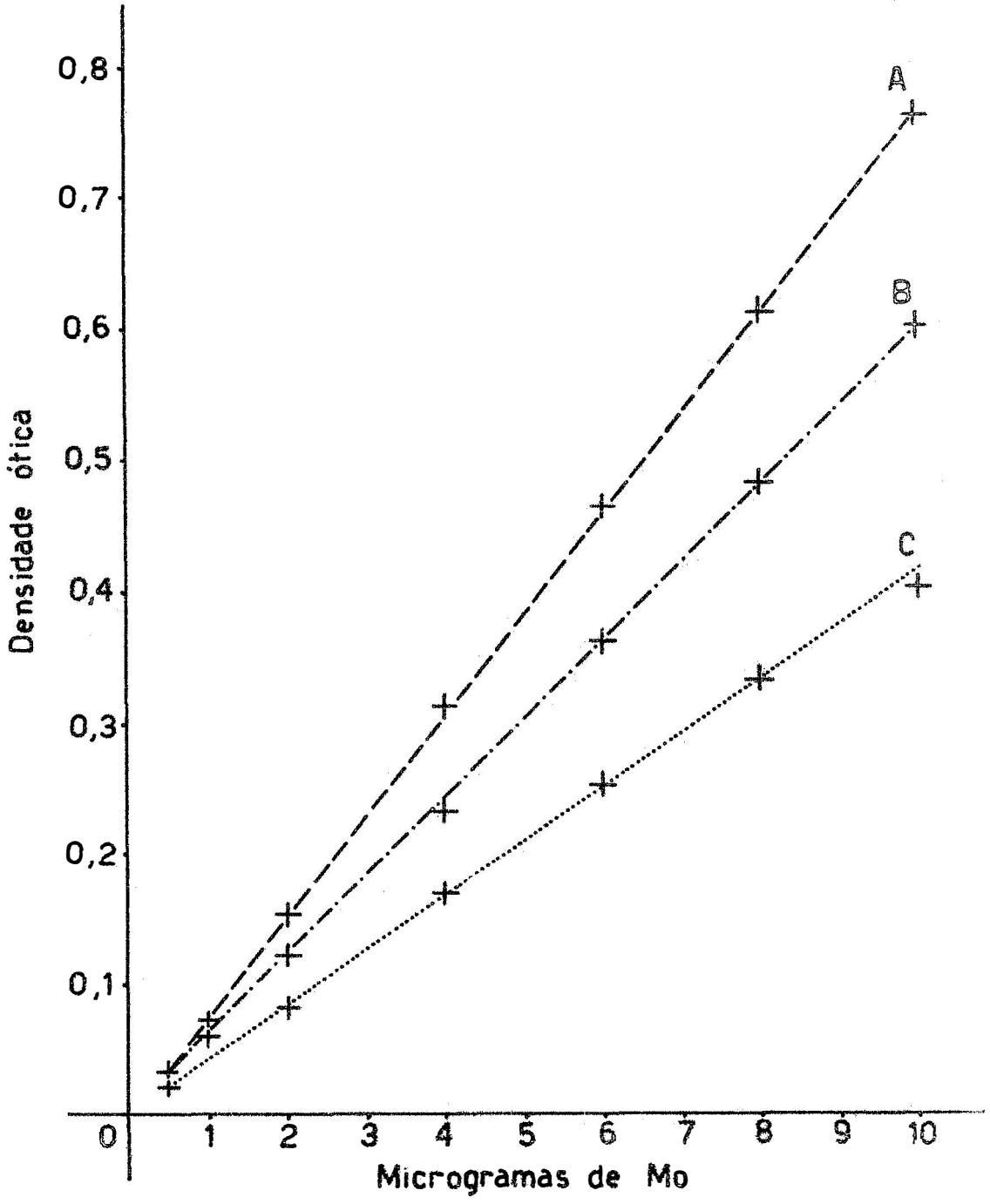


Figura 8 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidade de molibdênio, obtida no espectrofotômetro Beckman B, com a técnica proposta para análise de vegetais.

Curva A - Método do ditiol, extração com 3 ml de solvente.
Curva B - Método do ditiol, extração com 4 ml de solvente.
Curva C - Método do tiocianato-cloreto estanoso, extração com 3 ml.

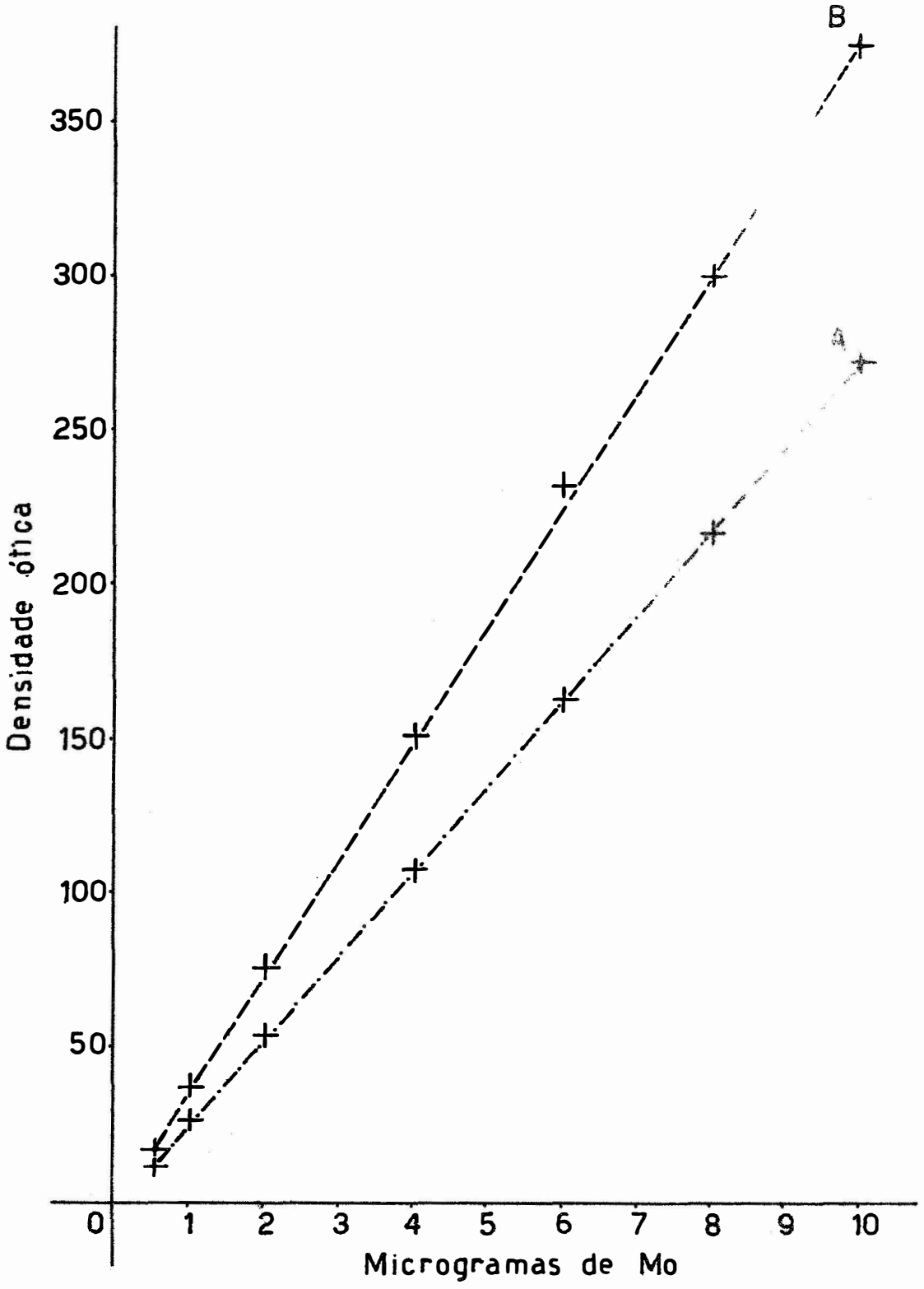


Figura 9 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio, obtida em colorímetro Klett-Summerson, conforme técnica proposta para análise de vegetais.

Curva A - Extraindo-se com 4ml do solvente.

Curva B - Extraindo-se com 3ml do solvente

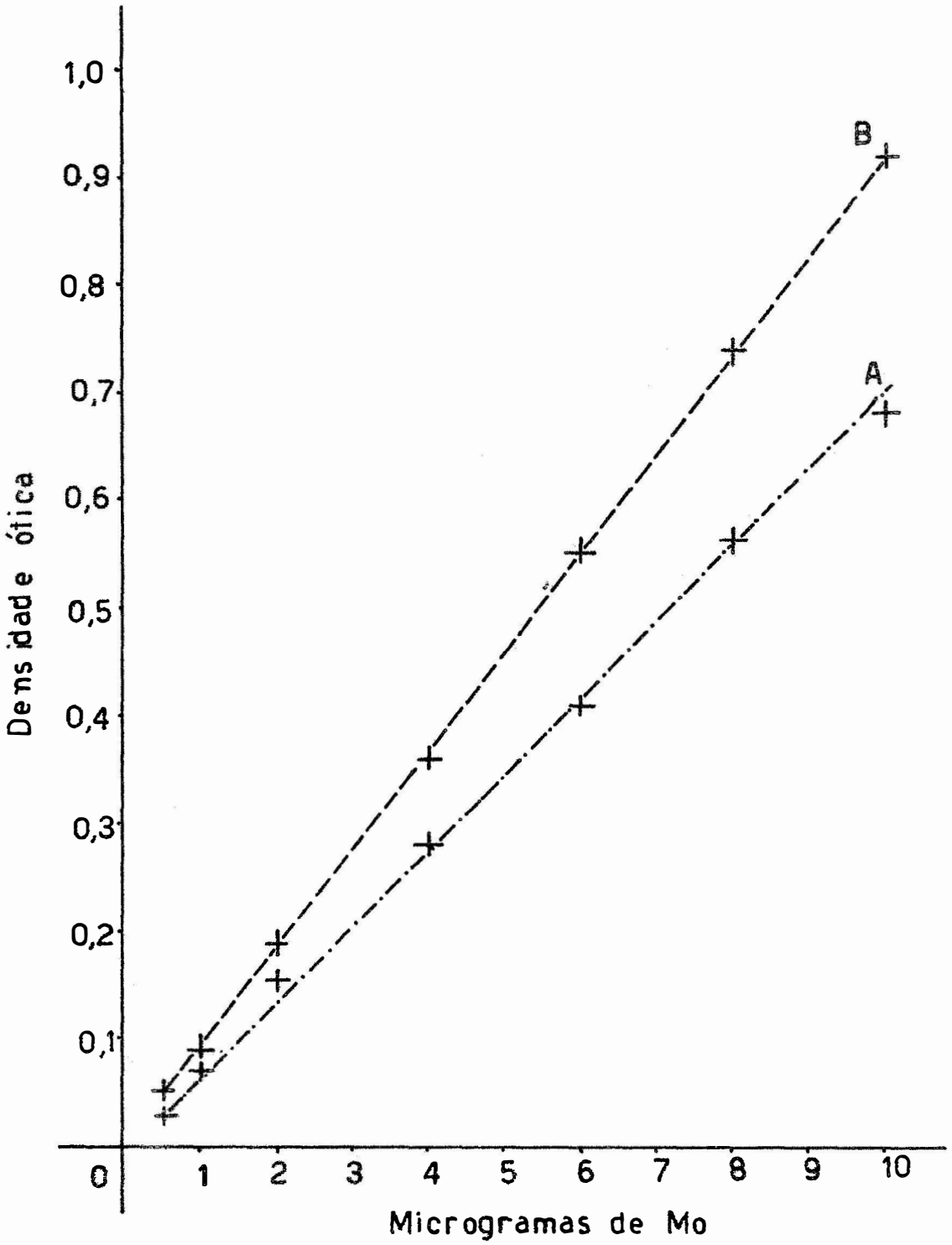


Figura 10 - Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio, obtida em espectrofotômetro Beckman B, conforme a técnica proposta para análise de solo

Curva A - Extração com 4ml de solvente.

Curva B - Extração com 3ml de solvente

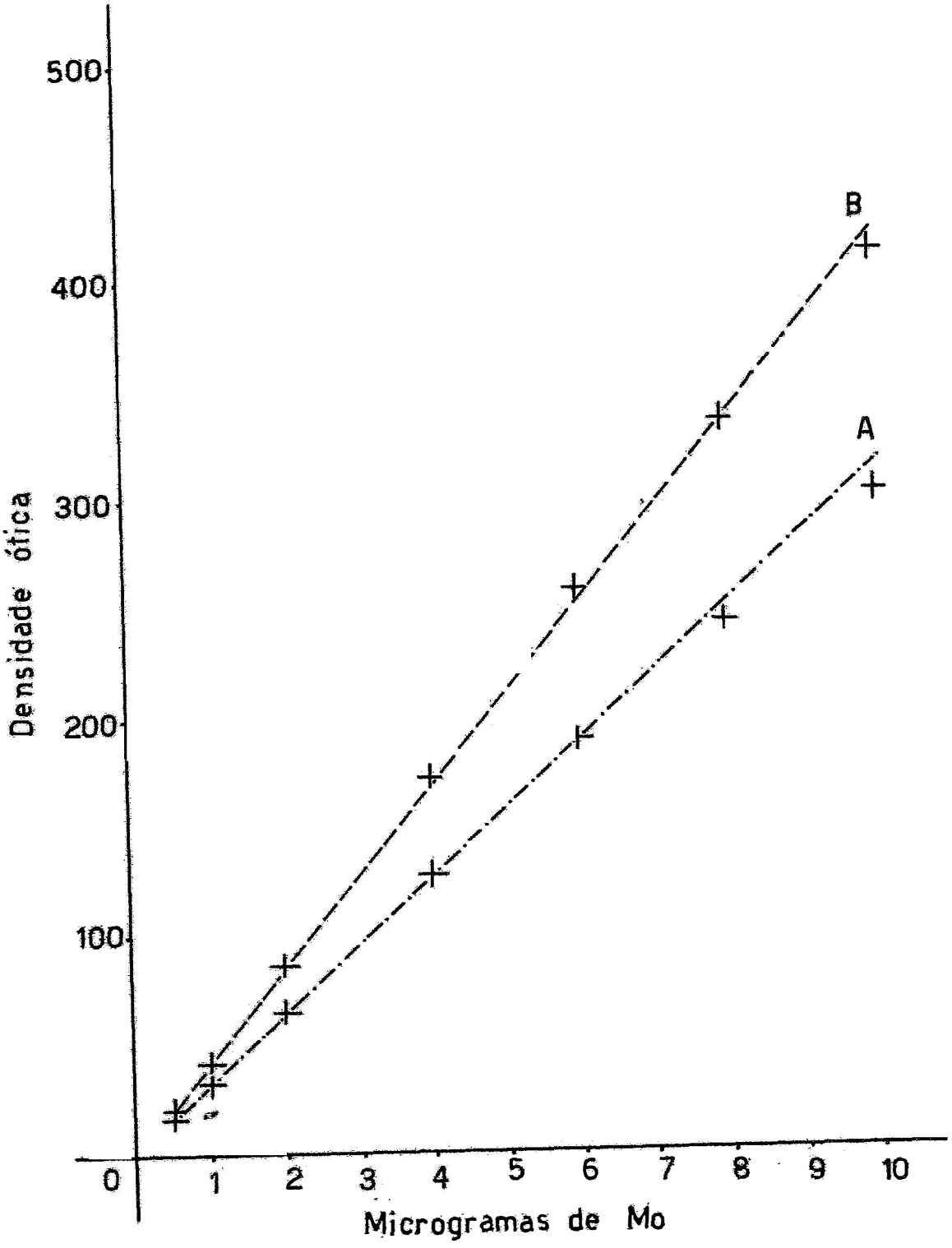


Figura 11- Relação entre densidade ótica do ditiolato de molibdênio e quantidades de molibdênio, obtida em colorímetro Klett-Summerson, conforme a técnica proposta para análise de solo.

Curva A-Extraido com 4ml de solvente.

Curva B-Extraido com 3ml de solvente.

magnésio, 3 miligramas de alumínio, 100 microgramas de vanádio , 500 microgramas de zinco, 10 miligramas de manganês, 100 microgramas de cobalto e 100 microgramas de tungstênio. A solução dêsses elementos foi preparada a partir das soluções padrões, usadas no estudo dos interferentes.

Solução sintética B - Solução contendo em cada 10 mililitros o seguinte: 100 miligramas de ferro trivalente, 200 microgramas de cobre divalente, 50 miligramas de cálcio, 20 miligramas de magnésio, 100 miligramas de alumínio, 200 microgramas de vanádio, 500 microgramas de zinco, 10 miligramas de manganês, 200 microgramas de tungstênio e 100 mililitros de titânio. Devido à elevada quantidade de ferro, alumínio e titânio existente nessa solução, ela apresentava uma concentração de 3 e.g de hidrogênio por litro, oriunda do ácido sulfúrico que foi acrescentado a fim de manter aquêles íons em solução.

Conforme pode-se observar a solução sintética A, apresenta, em 10 mililitros, as quantidades de elementos interferentes próximas do que se poderia encontrar no extrato de 5 gramas de material vegetal. Já a solução sintética B, apresenta no mesmo volume já mencionado, concentração de elementos razoàvelmente próxima ao que se poderia encontrar no extrato total de 1 ou 2 gramas de solo.

No quadro 34, são apresentados os resultados obtidos em presença de 10 mililitros da solução sintética A. A acidez do meio foi ajustada a 4 normal em ácido clorídrico e o volume final no funil separador foi de 45 mililitros. Os demais reativos utilizados são citados pela ordem de adição no quadro 34, exceto a solução de ditiol a 0,2% que foi acrescentada por último.

A extração e leitura foram feitas conforme já descrito em 3.1.8a.

Quando se relacionou os valores das densidades óticas com uma curva padrão, estabelecida conforme descrito em 3.1.8a, foram obtidas as quantidades de molibdênio (8ª coluna do quadro 34) e dessa forma pode-se verificar que o método oferece uma boa recuperação.

No quadro 35, estão os resultados obtidos com a solução sintética B. Da mesma forma, a concentração em ácido foi ajustada a 4 normal com ácido clorídrico, sendo porém de se salientar que, quando continha solução sintética B, o funil só recebeu 25

QUADRO 34 - Determinação de molibdênio em solução contendo diversos interferentes. I - Solução sintética A.

Mo µg	Solução sintética A ml	Ácido ascórbico 5% ml	Tiouréia a 9% ml	Extração c/ 3 ml D.O.	Mo concentrado µg	Extração c/ 4 ml D.O.	Mo encontrado µg
0	0	1	2	0	0	0	0
0	10	1	2	0	0	0	0
2	0	1	2	0,14	1,9	0,12	2,0
5	0	1	2	0,38	5,0	0,30	5,0
2	10	1	2	0,15	2,0	0,12	2,0
5	10	1	2	0,39	5,1	0,30	5,0

QUADRO 35 - Determinação do molibdênio em solução contendo diversos interferentes. II - Solução sintética B.

Mo adicionado µg	Solução sintética B ml	Ácido ascórbico 25% ml	Tiouréia a 9% ml	Ácido tartárico 50% ml	Extração c/ 4 ml D.O.	Mo encontrado µg
0	0	5	2	1	0	0
0	10	5	2	1	0	0
2	0	5	2	1	0,13	1,7
5	0	5	2	1	0,31	4,4
2	10	5	2	1	0,14	2,0
5	10	5	2	1	0,35	5,0
2	50 mg Fe	5	2	1	0,15	2,1
5	50 mg Fe	5	2	1	0,35	5,0

mililitros de ácido clorídrico 6 normal, isto porque, conforme já foi citado, essa solução tinha uma concentração de 3. e.g de hidrogênio por litro.

A ordem de adição dos reativos foi aquela apresentada no quadro 35, sendo que por último foi adicionado a cada funil 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%. As extrações e leituras obedeceram o que está descrito em 3.1.8b.

Na 2ª coluna do quadro 35, os dois últimos valores ... (50 mg de Fe^{+3}) foram obtidos adicionando-se 2 mililitros de uma solução contendo 25 mg de ferro férrico por mililitro, logo após a adição dos padrões de molibdênio.

As densidades óticas apresentadas no quadro 35, quando relacionadas com a curva padrão obtida conforme 3.1.8b, permitiram calcular a quantidade de molibdênio recuperado, conforme se observa na sétima coluna do quadro 35. Pode-se notar que, para o método fornecer os resultados desejados, é necessário uma determinada quantidade de ferro trivalente nos extratos, quantidades esta não menor que 50 miligramas de ferro férrico.

Finalmente, conclui-se que o método é bastante eficiente na determinação de molibdênio em soluções contendo diversos elementos e portanto, deve fornecer resultados satisfatórios na determinação do molibdênio em soluções contendo diversos elementos, fornecendo resultados satisfatórios na determinação de molibdênio em solos e vegetais.

3.2 - Estudo da aplicação do método

De acôrdo com os itens precedentes, pode-se considerar que o método de ditiol, aplicado com os cuidados e a técnica, até agora descritos, permite a determinação do molibdênio nos mais diversos materiais. Apesar disso, só se cogitou de suas aplicações na análise de vegetais e solos.

Nos itens seguintes serão descritos a marcha analítica e os resultados obtidos na determinação do elemento em aprêço nos citados materiais.

3.2.1 - Determinação de molibdênio em vegetais

Os reativos utilizados na determinação de molibdênio em vegetais, já foram descritos em 3.1.8.

Tôdas as leituras foram feitas em espectrofotômetro —

Beckmann modêlo B, com o prisma ajustado a 680 milimicrons. As densidades óticas foram relacionadas com uma curva padrão obtida de maneira idêntica à descrita em 3.1.8a.

Marcha analítica

De 5 a 20 g de material vegetal sêco e moido, foram incinerados em cápsula de quartzo a 500-550ºC até ser obtida cinzas brancas.

O material foi deixado esfriar e em seguida adicionados 10 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e secado em "banho de areia". Foram acrescentados mais 10 mililitros de ácido clorídrico 6 normal, conservado no "banho de areia" por mais 5 minutos e a seguir o material foi filtrado por papel de filtro SS 589 faixa azul com 9 cm de diâmetro, prèviamente lavado com ácido clorídrico 2 normal destilado e quente.

Para a filtração, a cápsula e funil foram lavados com quatro vêzes 10 mililitros de ácido clorídrico 6 normal e a lavagem completada com quatro vêzes 5 mililitros de água desmineralizada. O filtrado, foi transferido para balão volumétrico de 100 mililitros e o volume foi completado com água desmineralizada.

Da solução assim obtida, foi pipetada uma alíquota de 10 mililitros e transferida para funil separador de 125 mililitros, preparado de acôrdo com o descrito em 3.1.8.

A seguir, foram adicionados pela ordem e sempre seguidos de agitação, os seguintes reativos: 1 mililitro de solução de ácido ascórbico a 5%, 2 mililitros de solução de tiouréia a 9% e água desmineralizada até completar 45 mililitros. Foram juntados a seguir, 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2% e transcorridos 10 minutos, foram acrescentados os volumes de solvente indicado no quadro 36. Os funis foram então agitados por meio minuto e após a separação das fases, drenou-se a solução aquosa. A haste e o orifício dos funis foram sêcos e a seguir o solvente contendo o ditiolato de molibdênio foi transferido para a cubeta do espectrofotômetro.

No quadro 36, são apresentadas as densidades óticas e as quantidades de molibdênio determinadas da maneira que acaba de ser descrita, inclusive quando se adicionou molibdênio aos extratos visando-se conhecer a recuperação do método.

Cem por cento de transmissão foi obtido com uma "prova em branco", isto é, uma solução contendo todos os reativos, exceto o extrato do material vegetal.

QUADRO 36 - Resultados da determinação de molibdênio em vegetais. I - Recuperação no mesmo extrato.

Vegetais	Pêso da amostra original µg	Extrato ml	Mo adicionado µg	Extração com 3 ml D.O.	Mo det. µg	Mo rec. µg	Extração com 4 ml D.O.	Mo det. µg	Mo rec. µg
Guandú(parte aérea)	5	10	0	0,11	1,5	-	0,09	1,5	-
" " "	5	10	0	0,11	1,5	-	0,09	1,5	-
" " "	5	10	2	0,28	3,7	2,2	0,21	3,5	2,0
" " "	5	10	2	0,28	3,7	2,2	0,21	3,5	2,0
Arroz(fruto integral)	20	10	0	0,03	0,5	-	0,03	0,5	-
" " "	20	10	0	0,03	0,5	-	0,03	0,5	-
" " "	20	10	2	0,18	2,5	2,0	0,16	2,3	1,8
" " "	20	10	2	0,18	2,5	2,0	0,16	2,3	1,8
Café (fôlha)	20	10	0	0,04	0,6	-	0,04	0,6	-
" "	20	10	0	0,05	0,7	-	0,04	0,6	-
" "	20	10	2	0,20	2,7	2,1	0,18	2,6	2,0
" "	20	10	2	0,20	2,7	2,0	0,18	2,6	2,0

Os dados do quadro 36 mostram que é possível a determinação do molibdênio em vegetais mediante a técnica proposta. Deve se frisar que a recuperação oferecida pelo método é plenamente satisfatória, quer quando se extrai o composto colorido com 3 ou 4 mililitros de acetato de butila.

Como estudo complementar, foi verificado se a recuperação seria satisfatória adicionando-se o molibdênio ao material antes de ser incinerado.

A marcha analítica para êsse estudo foi idêntica à já descrita, só que a quantidade de material que foi incinerado variou de 3 a 10 g conforme é descrito no quadro 37. O molibdênio foi adicionado ao material, após êste ter sido pesado e transferido para cápsula, na forma de 2 mililitros da solução contendo 1 micrograma de molibdênio por mililitro. O material assim preparado foi sêco em estufa a 70 - 80ºC e a seguir procedeu-se à incineração.

No quadro 37, são apresentados os resultados obtidos quando se extraiu o composto formado com 3 ou 4 mililitros do solvente. Cem por cento de transmissão foi obtida com uma "prova em branco" preparada conforme já descrito.

Os dados do quadro 37, mais uma vez demonstram que a recuperação oferecida pelo método, conforme é proposto, satisfaz plenamente. Nota-se também que os resultados oferecem uma boa precisão, quer entre as repetições usando-se a mesma quantidade de solvente, ou quando se usou quantidades diferentes de acetato de butila.

3.2.2 - Determinação de molibdênio total em solos

Os reativos utilizados neste estudo foram os mesmos já descritos em 3.1.8 e mais carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3)p.a.

Marcha analítica

Dois gramas de solo passado através de peneira de ... 0,5 mm de abertura de malha, foram misturados com 5 gramas de carbonato de sódio anidro e transferidos para cadinho de platina, contendo 1 g de carbonato de sódio. O material foi inicialmente aquecido durante 30 minutos a 600ºC em fôrno elétrico e em seguida aquecido a 900-950ºC durante 20 minutos, com duas ou três ocasionais rotações do cadinho, quando o material já se encontrava completamente fundido.

QUADRO 37 - Resultados da determinação de molibdênio em vegetais. II - Recuperação em extratos diferentes, extração em 3 e 4 mililitros de solvente.

Vegetal	Pêso da amostra em g	Mo adicionado microgramas	Extração com 3 m		Extração com 4 ml	
			D.O.	Mo determinado em microgramas	D.O.	Mo determinado em microgramas
Cana de açúcar (fôlha)	3	0	0,09	1,2	0,07	1,1
" " " "	3	0	0,08	1,2	0,07	1,1
" " " "	3	2	0,23	3,1	0,18	3,0
" " " "	3	2	0,23	3,1	0,19	3,1
Café (fôlha)	3	0	0,07	1,0	0,07	1,1
" "	3	0	0,07	1,0	0,07	1,1
" "	3	2	0,24	3,2	0,19	3,1
" "	3	2	0,25	3,3	0,18	3,0
Café (fruto integral)	3	0	0,06	0,8	0,05	0,8
" " "	3	0	0,05	0,7	0,05	0,8
" " "	3	2	0,21	2,8	0,18	3,0
" " "	3	2	0,21	2,8	0,17	2,8
Arroz (fruto integral)	5	0	0,09	1,3	0,08	1,2
" " "	5	0	0,09	1,3	0,08	1,2
" " "	5	2	0,24	3,2	0,18	3,0
" " "	5	2	0,25	3,3	0,19	3,1
Café (troco)	10	0	0,05	0,7	0,04	0,6
" "	10	0	0,05	0,7	0,04	0,6
" "	10	2	0,21	2,8	0,16	2,6
" "	10	2	0,22	2,9	0,16	2,6
Cana de açúcar (colmo)	3	0	0,07	1,0	0,06	1,0
" " " "	3	0	0,07	1,0	0,06	1,0
" " " "	3	2	0,24	3,2	0,18	3,0
" " " "	3	2	0,24	3,2	0,18	3,0
Guandú (parte aérea)	2	0	0,46	6,0	-	-
" " "	2	0	0,45	6,0	-	-
" " "	2	2	0,63	8,2	-	-
" " "	2	2	0,64	8,2	-	-

Completada a fusão, retirou-se do fôrno e o material foi transferido para copo de 250 mililitros, lavando-se com água desmineralizada quente, a fim de facilitar a desagregação do material prêso às paredes do cadinho.

Após ter sido retirado o cadinho de platina do copo, foram adicionados 30 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e o material permaneceu em banho de vapor até secar. Adicionaram-se 30 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado, aquecendo-se outra vez em banho de vapor. A seguir, o material foi filtrado através de papel de filtro Whatman nº 1, prèviamente lavado com ácido clorídrico 2 normal destilado e quente, para balão volumétrico de 100 mililitros. O copo e o funil foram lavados com três vêzes 10 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e quente, e com várias porções de água desmineralizada. Concluida a operação, o volume foi completado com água desmineralizada.

Vinte e cinco mililitros da solução do extrato do solo, foram transferidos para funil separador de 125 mililitros, preparados conforme descrito em 3.1.8. Foram adicionados 7,5 mililitros de ácido clorídrico concentrado e para os solos presumìvelmente contendo baixas quantidades de ferro, foram adicionados 2 mililitros da solução de ferro trivalente contendo 25 miligramas de ferro III por mililitro. Além disso, nos extratos em que ia ser estudada a recuperação foram adicionados 2 mililitros da solução padrão de molibdênio contendo 1 micrograma por mililitro.

Os funis foram agitados e acrescentados pela ordem e sempre seguido de agitação os seguintes reativos: 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25%, 2 mililitros de solução de tiouréia a 9%, 1 mililitro de solução de ácido tartárico a 50% e o volume foi completado a 45 mililitros com água desmineralizada. Finalmente foram adicionados os dois mililitros de solução de ditiol a 0,2%.

Transcorridos 10 minutos da adição do último reativo, foram juntados 4 mililitros de acetato de butila e procedeu-se a nova agitação por meio minuto. Deixou-se descansar para separar as fases, a solução aquosa foi drenada e a haste e o orifício da torneira do funil foram sêcos com papel de filtro. Após esta operação, o solvente contendo o composto colorido foi transferido para as cubetas do espectrofotômetro Beckmann modêlo B.

Os resultados assim obtidos são apresentados no quadro 38, sendo que 100% de transmissão foi obtido com uma prova em branco, proveniente do tratamento de 6 g de carbonato de sódio -- anidro com ácido clorídrico, em condições idênticas ao que foi descrito no preparo dos extratos do solo.

A 10 mililitros da solução assim preparada foram acrescentados 30 mililitros de ácido clorídrico 6 normal destilado e os demais reativos e operações já descritos para os extratos do solo.

QUADRO 38 - Resultados da determinação de molibdênio total em solos. Recuperação estudada no mesmo extrato e usando-se 4 mililitros de solvente.

Terras	Extrato ml	Mo adicionado µg	Fe adicionado mg	I.C.	Mo determinado µg
Roxa	25	0	0	0,06	0,8
"	25	0	0	0,06	0,8
"	25	2	0	0,20	2,8
"	25	2	0	0,20	2,8
Roxa misturada	25	0	0	0,11	1,5
" "	25	0	0	0,11	1,5
" "	25	2	0	0,25	3,5
" "	25	2	0	0,25	3,5
Massapé	25	0	50	0,05	0,7
"	25	0	50	0,05	0,7
"	25	2	50	0,19	2,7
"	25	2	50	0,18	2,6
Arenito	25	0	50	0,03	0,5
"	25	0	50	0,03	0,5
"	25	2	50	0,18	2,5
"	25	2	50	0,17	2,4

Os dados do quadro 38, demonstram que a recuperação e precisão fornecidas pelo método são satisfatórias. A adição de ferro trivalente é, em geral, necessária para os nossos principais tipos de solo, salvo para os de tipo "terra roxa legítima" e

"terra roxa misturada", isso de acôrdo com os teores de ferro total encontrados por outros autores (PAIVA NETO et al, 1951).

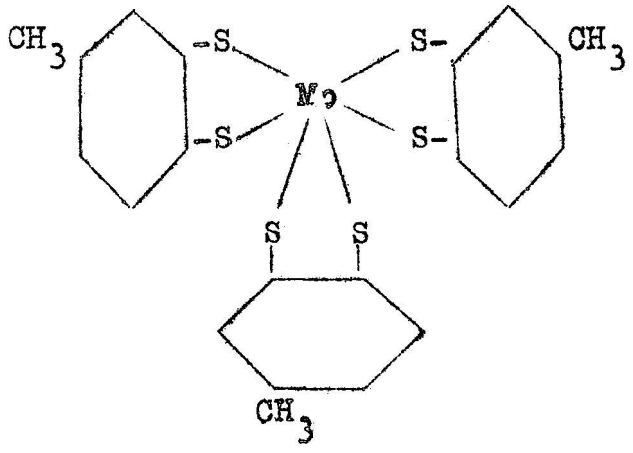
É necessário salientar que a quantidade de solo a ser usada evidentemente pode e deve ser menor que 2 gramas. No presente trabalho essa quantidade foi usada, a fim de se poder estudar a precisão e a recuperação do método num mesmo extrato de solo.

o o o o o

4. CONCLUSÕES

Os dados obtidos referentes aos experimentos efetuados, conforme foram relatados na parte experimental do presente trabalho, permitem uma série de conclusões, as quais são enumeradas a seguir:

a) A fórmula mais provável do complexo, desde que se admita a existência de apenas um átomo de molibdênio na molécula, deve ser aquela proposta por GILBERT (1956) que é a seguinte:



Assim, o ditiolato de molibdênio apresenta um pêso molecular próximo a 556 e a relação entre o número de radicais mercaptídeos e o de átomos de molibdênio na molécula do composto, é de 3 para 1.

b) Uma solução contendo 1,0 g de ditiol em 500 mililitros de NaOH a 1%, apresenta em 20 dias um decréscimo na concentração inicial de ditiol de aproximadamente 50%. Porém, uma solução preparada de maneira similar e contendo aproximadamente 6 g de ácido tioglicólico, é bastante estável. Quando conservada em refrigerador, essa solução não apresenta decréscimo apreciável na concentração de ditiol, dentro de um período de 20 dias.

c) A concentração do reativo influencia bastante a velocidade da reação, porém 2 mililitros de solução de ditiol a ... 0,2%, em presença de até 10 microgramas de molibdênio, completam a reação de maneira quase instantânea.

O cátion ferroso e o aumento de temperatura agem de maneira similar, influenciando a velocidade da reação, quando a quantidade de ditiol é pequena em relação à concentração de molib

dênio da solução. Para as condições citadas, isto é, até 10 microgramas de molibdênio e com 2 mililitros de solução de ditiol a 0,2%, não se nota a influência de nenhum dêsses fatôres.

Os ácidos de uso mais comum e nas diferentes concentrações estudadas, não afetam a velocidade da reação. Assim H_2SO_4 de 2 a 12 N, HCl de 1,29 a 4,51 e $HClO_4$ de 2,56 a 5,12 N não tiveram influência sôbre a velocidade da reação.

d) Dentre os solventes ou mistura de solventes estudados, o acetato de butila e acetato de amila tiveram melhor comportamento, extraindo todo o complexo formado, com apenas 4 mililitros do solvente e apresentando uma boa separação da fase aquosa. Os solventes mais densos que a água não forneceram bons resultados.

O complexo, quando extraido com acetato de butila, apresenta dois máximos de absorção, respectivamente nos comprimentos - onda de 430-440 e 680 milimicrons, sendo que êste último é recomendado por ser mais pronunciado. Nesse solvente, o complexo é estável durante 48 horas, mesmo quando conservado em contato com a solução aquosa.

e) A formação do complexo não é influenciada por uma concentração em ácido clorídrico de 1,3 a 4,5 normal. O mesmo se passa com o ácido sulfúrico entre 0,4 e 12,0 normal e também com o ácido perclórico de 0,3 a 5,1 normal. O ácido nítrico é totalmente indesejado na solução, pois mesmo em baixas concentrações, acarreta a destruição do complexo. Misturas de ácido clorídrico, sulfúrico e perclórico até uma concentração de 10 e.g de hidrogênio por litro não influenciaram a formação do complexo.

f) O íon férrico tem uma influência variável, dependente de sua concentração na solução. Até 1 miligrama não afeta os resultados obtidos, quantidades superiores dêsse íon exercem influência, prejudicando os resultados.

A redução do ferro férrico é uma maneira de se eliminar a interferência do citado cátion. O ácido ascórbico apresenta-se como um bom redutor do ferro trivalente, mesmo em pH bastante baixo. Um mililitro de solução de ácido ascórbico a 5% é suficiente para a redução de até 3 miligramas de ferro. Quantidades maiores de ferro (acima de 50 mg) exigem o uso de 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25%, a fim de garantir que o mencionado íon não influencie os resultados.

g) O cátion cúprico, a partir de 50 microgramas, interfere no método. Essa interferência é eliminada usando-se 2 mililitros de solução de tiouréia a 9%. A interferência causada pela presença conjunta de 3 miligramas de ferro trivalente e 500 microgramas de cobre é eliminada usando-se 1 mililitro de ácido ascórbico a 5% e 2 mililitros de solução de tiouréia a 9%. Para quantidades maiores do íon férrico, isto é, 300 miligramas de ferro e 200 microgramas de cobre, é possível eliminar tôda a interferência causada por êsses íons, com 5 mililitros de solução de ácido ascórbico a 25% e 2 mililitros de solução de tiouréia a 9%.

h) Os cátions alumínio, zinco e manganês não interferem no método, pelo menos até as quantidades de 300, 1,5 e 15 miligramas, respectivamente. O titânio mesmo presente em quantidades elevadas (100 mg) não mostrou nenhuma influência.

i) Os cátions cálcio e magnésio não influenciam a determinação do molibdênio pelo ditiol e não interferem com a ação dos demais reativos utilizados segundo a técnica preconizada. O cátion cobalto divalente, até quantidade não superior a 200 microgramas, não interferiu na determinação do molibdênio pelo método em apreço.

j) A presença do íon vanadato em quantidade superior a 200 microgramas de vanádio interfere no método. Essa interferência não é devida à formação de compostos entre o citado íon e o ditiol, mas possìvelmente devido à redução do mencionado íon pelo ditiol. Em meio 4 normal em ácido clorídrico, 100 microgramas de tungstênio na forma de íon tungstato não influenciaram o método. Para quantidades superiores a êsse valor e até 500 microgramas de tungstênio, a interferência do citado íon pode ser eliminada pelo uso de 1 mililitro de solução de ácido tartárico a 50%.

k) A relação entre densidade ótica do ditiolado de molibdênio dissolvido em acetato de butila, e as quantidades de molibdênio nas soluções é linear. A lei de Beer foi obedecida entre os limites de 0,5 a 10,0 microgramas de molibdênio, quando se usou 3 ou 4 mililitros de acetato de butila como solvente extrator.

l) O método conforme é proposto foi mais sensível que o método do tiocianato-cloreto estanoso, mesmo quando se emprega uma técnica similar a de JOHNSON & ARKLEY (1954), extraindo-se o complexo com 3 mililitros de solvente.

m) O método foi eficiente na determinação do molibdênio em soluções puras, contendo diversos elementos nas concentrações possìvelmente encontradas no extrato de 5 g do material vegetal ou de 1 a 2 g de solo.

n) A determinação de molibdênio em vegetais e solos pelo método conforme é proposto é satisfatória, fornecendo resultados precisos e com boa recuperação, mostrando que a técnica empregada é eficiente na eliminação de interferências.

o o o o o

5. RESUMO

O presente trabalho relata o estudo feito sôbre o método de determinação colorimétrica do molibdênio, baseado na reação dêsse elemento com o 4-metil-1,2-dimercaptobenzeno ou simplesmente ditiol. Foram estudados diversos aspectos dêsse método bem como sua aplicação e dentre os ítens estudados encontram-se os seguintes:

a) Constituição do composto colorido

b) Preparação do reativo, sua concentração, estabilidade e modo de emprêgo.

c) Velocidade da reação.

d) Escolha do solvente e do comprimento de onda mais indicado.

e) Estudo da influência de diversos ácidos em diferentes concentrações, sôbre a formação do complexo.

f) Estabilidade do complexo.

g) Influência de diversos íons.

h) Sensibilidade do método e relação entre densidade ótica dos extratos contendo ditiolato de molibdênio e quantidade dêsse elemento.

i) Eficiência do método na determinação do molibdênio em soluções puras.

j) Aplicações do método na determinação do molibdênio em vegetais e solos.

Conforme os resultados obtidos foi possível uma série de conclusões o que veio possibilitar uma criteriosa aplicação do método.

Assim, os resultados obtidos no estudo da constituição do complexo colorido permitiram uma conclusão sôbre a fórmula do ditiolato de molibdênio, coincidente com a que havia sido proposta por outros autores.

Os estudos a respeito da preparação do reativo, concentração, estabilidade e maneira de empregá-lo, permitiram verificar que uma solução ditiol a 0,2%, em hidróxido de sódio a 1% e contendo mais ou menos 8 mililitros de ácido tioglicólico em 500 mililitros, apresenta-se razoàvelmente estável. Empregando-se dois mililitros da citada solução, pode-se determinar de 0,5 a

10,0 microgramas de molibdênio e dessa forma a reação é quase imediata.

O estudo da velocidade da reação demonstrou que o ferro trivalente e o aumento da temperatura, são dois fatôres que agem de maneira similar, aumentando a velocidade da reação. Êsse fato pode ser observado quando em presença de pequenas quantidades de ditiol e concentração relativamente elevada de molibdênio. Observou-se também que os diversos ácidos em diversas concentrações que foram estudados, não apresentaram grande influência sôbre a formação do complexo, dentro de limites relativamente amplos. O ácido nítrico, porém, revelou-se como um forte agente destruidor do complexo.

O complexo colorido pode ser extraido por inúmeros solventes orgânicos, quer tenham densidade superior ou inferior a um. Dentre os solventes ou mistura de solventes empregados neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o acetato de butila como solvente extrator. Com essa substância, verificou-se que o comprimento de onda ideal para as leituras era o de 680 milimicrons. O ditiolato de molibdênio quando dissolvido em acetato de butila, foi estável dentro de um período de 48 horas.

O estudo da influência de diversos íons, dentro das concentrações que normalmente ocorrem em vegetais e solos, demonstrou que o método pode ser empregado na análise dêsses materiais, desde que se elimine a influência do ferro trivalente com solução de ácido ascórbico, do cobre cúprico com solução de tiouréia e do tungstênio (para o caso de solos) com solução de ácido tartárico. Os demais íons não apresentaram influência quando presentes nas condições já citadas.

O método, conforme a técnica preconizada, apresentou uma sensibilidade superior à do método que emprega tiocianato-cloreto estanoso. A extração do complexo colorido foi feita com 3 ou 4 mililitros de acetato de butila, com um consequente aumento da sensibilidade quando se usou menor quantidade de solvente.

As curvas padrões foram obtidas com 3 ou 4 mililitros de acetato de butila, sendo que em ambos os casos foi linear a relação entre densidade ótica do solvente contendo o ditiolato de molibdênio e quantidade dêsse elemento nas soluções, dentro do intervalo de 0,5 a 10,0 microgramas do elemento em aprêço.

A eficiência do método foi satisfatòriamente verifica-

da em soluções puras contendo diversos elementos que ocorrem em vegetais e solos. A aplicação do método na determinação de molibdênio nesses materiais, confirmou essa eficiência.

Os resultados obtidos permitem afirmar que o método -- apresenta precisão e sensibilidade favoráveis para a determinação de molibdênio em vegetais e solos.

o o o o o

6. SUMMARY

This paper deals with the study of the colorimetric method for the determination of molybdenum based on the reaction of molybdate ion and 4 methyl-1,2-dimercaptobenzene.

Several basic studies were perfomed concerning the application of this method for the determination of molybdenum in plants and soils. The following studies were performed.

a) Constitution of the colored complex.

b) Preparation of the reagent, its concentration, stability and use.

c) Choice of extrating solvent and wavelength.

d) Effect of acid concentrations.

e) Interferences of several ions.

f) Sensibility of the method and relation between absorbance of the organic solvent containing molybdenum dithiolate and the amount of molybdenum in the solution.

g) Efficiency of the method for the determination of molybdenum in pure solution.

h) Application of the method for the determination of molybdenum in soils and plants.

The data obtained allowed several conclusions as to the constitution of the colored complex, stability of reagent and the best way to prepare and use the solution of dithiol.

The rate of reaction is influencied by ferric iron and temperature, but both factors have effects that cannot be estimated when it is used 2 ml of an aqueous alkaline solution of 0,2% dithiol for the determination between 0,5 and 10,0 microgram of molybdenum.

Among various solvents that were studied, including -- those heavier-than-water, the best results were obtained with butyl acetate, with this solvent the molybdenum dithiolate is stable for about 48 hours and shows a maximum absorbance at 680 milimicrons.

Sulfuric, hidrochloric and perchloric acid do not affect the formation of the colored compound, in a relatively extended range, but the nitric acid, even in small amounts destroys the complex.

There is a linear relation between absorbance of the molybdenum dithiolate dissolvedin butyl acetate and the amount of molybdenum in the solution when 3 or 4 ml of butyl acetate were used in the interval from 0,5 to 10,0 micrograms of molybdenum.

The method as it is proposed shows a greater sensibility than the thiocianate-stannous chloride method and can be employed with efficiency for the determination of molybdenum in plants and soils.

o o o o o

7. BIBLIOGRAFIA CITADA

ALLEN, S.H. & M.B. HAMILTON, 1952 - The Estimation of Molybdenum and of Tungsten by Dithiol. Anal. Chim. Acta, 48: 483-493

AHSBROOK, A.W., 1959 - Spectrophotometric Determination of Microgram quantities of Molybdenum in Uranium Trioxide Using Ditiol. Chemist Analyst, 48: 5-7.

BAGSHAVE, B. & R.J. TRUMAN, 1947 - A Method for the Determination of Tungsten in Steel Using Toluene-3,4-ditiol. The Removal of Molybdenum Interference by Selective Extraction. Analyst, 72: 189-193.

BEAR, F.E., 1957 - Toxic Elements in Soils. U.S. Department of Agriculture. Soil Yearbook, 1957, pp. 165-171.

BERTRAND, D., 1941a - Distribution of vanadium in plants. Comptu. Rend. 212: 1170 - 1172 (original não consultado, citado em Bibliography of the Literature on the Minor Elements and their Relation to Plant and Animal Nutrition. New York, Chilean Nitrate Educational Bureau Inc. 4th ed., volume 1, 1948, 1037 pp.)

BERTRAND, D., 1941b - Distribution of V in soils. Bull. Soc. Chim. 9: 133-135 (original não consultado, citado em Bibliography of the Literature on the Minor Elements and their Relation to Plant and Animal Nutrition. New York, Chilean Nitrate Educational Bureau Inc. 4th ed., volume 1, 1948, 1037 pp.)

BICKFORD, C.F., W.S. JONES & J.S. KEENE, 1948 - Microdetermination of Molybdenum and Tungsten in Organic Materials. Journal of the American Pharmaceutical Association, 37: 255-261.

BINGLEY, J.B., 1959 - Simplified Determination of Molybdenum in Plant Materials by 4 methyl-1,2-dimercaptobenzene, dithiol. J. Agricultural and Food Chemistry, 7: 269-270.

BINGLEY, J.B., 1963 - Determination of Molybdenum in Biological Materials With Ditiol. J. Agricultural and Food Chemistry, 11: 130-131.

CATANI, R.A. & J.R. GALLO, 1951 - A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. Bragantia, 11: 255-266.

CLARK, R.E.D., 1936 - The detection and colorimetric determination of tin by means of substitued 1:2, Dimercaptobenzenes. A specific reagent for tin. Analyst, 61: 242 - 245.

CLARK, L.J. & J.H. AXLEY, 1955 - Molybdenum Determination in Soils and Rocks with Dithiol. Anal. Chem., 27: 2000-2003.

CLARK, R.E.D. & R.G. NEVILLE, 1959 - Toluene-3,4-Dithiol and Its Derivatives as Analytical Reagents. J. of Chemical Education 36: 390-393.

DAVIES, E.B., 1956 - Factors Affecting Molybdenum Availability in Soils. Soil Science, 81: 209-221.

DICK, A.T., 1956 - Molybdenum in Animal Nutrition. Soil Science, 81: 229-236.

ERDEY, L. J.G. SVEHLA, 1963 - Ascorbic Acid as an Analytical Reagent. Chemist Analyst, 52: 24-30.

EVANS, H.J., 1956 - Role of Molybdenum in Plant Nutrition. Soil Science, 81: 199-208.

FUJIMOTO G. & G.D.SHERMAN, 1950 - Cobalt content of typical soils and plants of the Hawaian Islands. Agronomy Journal, 42: 577-581.

GILBERT, T.W., 1956 - Reaction Between Molybdenum and Toluene-3,4-Dithiol. Ph. D. Thesis University of Minnesota 117 pp. (Microfilme)

GLÓRIA, N.A. da, 1963 - Sôbre uma modificação na determinação de molibdênio em plantas. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 20 (A publicar)

GOLDSCHMIDT, W.M., 1954 - Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 730 pp.

HAMENCE, J.H., 1940 - A new test for the detection of Molybdenum and Tungsten. Analyst, 65, 152 - 154.

HAWK, P.B., B.L. OSER & W.H. SUMMERSON, 1954 - Pratical Physiological Chemistry. 13th edition New York, The Blakiston Company Inc., 1439 pp.

HOBART, E.W. & E.P. HURLEY, 1962 - Spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in niobium with dithiol. Anal. Chim. Acta, 27: 144-152.

HURWITZ, C. & K.C. BEESON, 1944 - Cobalt contents of some food plants. Food Research, 9: 348 - 357. (original não consultado, citado em Bibliography of the Literature on the Minor Elements and their Relation to Plant and Animal Nutrition. New York, Chilean Nitrate Educational Bureau Inc. 4th ed., volume 1, 1953, 1037 pp.)

JACKSON, M.L., 1958 - Soil Chemical Analysis. Englewood Cliffs, N.J., Prentice - Hall Inc., 498 pp.

JOHNSON, C.M. & T.H. ARKLEY, 1954 - Determination of Molybdenum in plant tissues. Anal. Chem., 26: 572-573.

KOLTHOFF, I. M. & R. BELCHER, 1957 - Volumetric Analysis. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions. New York, Interscience Publishers Inc., 714 pp. (Volumetric Analysis, vol. III)

LAFFERTY, C.D. & F.M. BOLTON, 1951 - United Kingdon Atomic Energy Authority Report SCS-R-90, (original não consultado, citado por HOBART, E.W. & E.P. HURLEY, 1962 - Anal. Chim.Acta 27:144-152)

LOTT, W.L., A.C. McCLUNG, RENÉ DE VITA & J.R. GALLO, 1961 - Levantamento de cafezais em São Paulo e Paraná pela análise foliar. São Paulo, IBEC Research Institute. 72 pp. (Publicação nº 26).

MILLER, C.C. & A.J. LOWE, 1940 - Qualitative Semimicro Analysis With Reference to Noyes and Bray's System: The Tantalum and Tungsten Group. J.Chem. Soc. 143: 1258-1266

MILLER, C.C., 1941 - Preliminary Observations of the Behavior of Rhenium and the Complex Thiocyanates of Rhenium and Molybdenum with Toluene-3,4-Dithiol. J. Chem. Soc., 151: 792.

MILLER, C.C., 1944 - Toluene-3,4-dithiol as a selective reagent for Tungsten: The detection of Tungsten especially in Molybdenum and Rhenium compounds, and in ferrous aloys. Analyst, 69: 109 - 112.

MILLER, F.J. & P.F. THOMASON, 1961 - Spectrophotometric Determination of Technetium With Toluene-3,4-Dithiol. Anal. Chem., 33:404-406.

PAIVA NETO, J.E.DE, R.A.CATANI, A.KUPPER (e outros), 1951 - Observações gerais sôbre os grandes tipos de solo do Estado de São Paulo. Bragantia, 11: 227-253.

PASCAL, P., 1932 - Traité de Chimie Minerale. Molybdène, Tungstène, Uranium, Thorium. Metaux de la famille du platine. Paris, Masson et Cie, 821 pp. (Traité de Chimie Minerale, Tomo XI)

PIPER, C.S. & R.S. BECKWITH, 1948 - A new method for determination of small amounts of molybdenum in plants. J. of the Society of Chemical Industry, 67: 374-379.

SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd ed. New York, Interscience Publishers Inc.,1032 pp. (Chemical Analysis, vol. III).

SCHWARZENBACH, G., 1957 - Complexometric Titrations. New York , Interscience Publishers Inc., 132 pp.

SCOTT, W.W., 1939 - Standards Methods of Chemical Analysis. The Elements. 5th ed. New York, D. Van Nostrand Company,Inc., 1234 pp. (Standards Methods of Chemical Analysis, vol.I).

SHERIHA, L.H., R.J. SIRNY & A.D. TILLMAN, 1961 - Molybdenum Studies With Sheep. J. Animal Science, 21: 53-56.

SHORT, H.G., 1951 - The determination of tungsten and molybdenum in titanium. Analyst, 76: 710.

STEPANOVA, N.A. & G.A. YAKUNINA, 1962 - Determination of traces of molybdenum and tungsten in minerals with tolueno-3,4-ditiol. Zh. Analit. Khim., 7: 858 (original não consultado, citado em Chemical Abstracts 58: 9624 (1963))

STONHILL, L.G., 1958 - Spectrophotometric Determination of Trace Molybdenum & Tungsten in Titanium Dioxide Using Dithiol. Chemist Analyst, 47: 68-69.

VERDADE, F. da COSTA, 1961 - Composição Química de Alguns Solos do Estado de São Paulo. III - Sesquióxidos, sílica e certas relações moleculares. Bragantia, 20: 865-905.

VOSBURGH, W. & G.R. COOPER, 1941 - The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements. J. Am. Chem. Soc. 63: 437-442.

WELLS, J.E. & R. PEMBERTON, 1947 - The Microchemical Determination of Molybdenum in Steel. Analysts, 72: 185-188.

WILLIAMS, C.H., 1955 - A colorimetric method for the determination of molybdenum in soils. J. Sci. Food Agric., 6: 104-110.

o o o o o

E R R A T A

Página	Parágrafo	Linha	Onde se lê	Leia-se
9	1º	4ª	verificar as condições	verificar se as condições
16	2º	4ª	e um excesso de solução padronizada	ligeiramente acidificada com ácido clorídrico e um excesso de solução padronizada.
23	7º	última	terem favorável ou desfavorável	terem ação favorável ou desfavorável.
25	6º	última	comprimento de onde	comprimento de onda
35	2º	3ª	e às leituras	e as leituras
63	9º	última	o mesmo	o mesmo autor
68	3º	4ª	colorida	colorido
86	1º	6ª	100 mililitros de titânio.	100 miligramas de titânio.

Página	Quadro nº	Correção
22	6	no alto da 3ª coluna inserir "ml"
57	21	no alto da 1ª coluna em lugar de "Mo g" leia-se "Mo ug"
81	33	no alto da 2ª, 3ª, 4ª e 5ª colunas em lugar de "D.O." leia-se "leitura obtida"
87	34	no alto da 6ª coluna em lugar de "Mo concentrado" leia-se "Mo encontrado"
90	36	no alto da 2ª coluna em lugar de "Pêso amostra original em ug" leia-se "pêso amostra original em g".
92	37	no alto da 4ª coluna em lugar de "Extração com 3 m" leia-se "Extração com 3 ml".
83/85	Fig.nº 9/11	no eixo das ordenadas em lugar de "D.O." leia-se "leitura obtida"

OBSERVAÇÃO: As colunas foram numeradas da esquerda para a direita.