

DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MATERIAL DE
PLANTAS POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES
EM FLUXO CONTÍNUO

JOSEMAR XAVIER DE MEDEIROS

Orientador: HENRIQUE BERGAMIN FILHO

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Abril, 1979

À memória de meu irmão
JOACI, com quem divi-
do os eventuais mēri
tos deste trabalho,

OFEREÇO

Aos meus pais Josē e Neci,
com gratidão

À minha esposa Sílvana, com
amor

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. *Henrique Bergamin Filho*, pela orientação, dedicação e estímulo durante o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao colega *Elias Ayres Guidetti Zagatto*, pelo apoio irrestrito em todas as etapas do presente trabalho;
- Aos colegas *Boaventura Freire dos Reis*, *Francisco José Krug* e *Maria Fernanda R. Giné*, pela inestimável ajuda recebida;
- Aos colegas *Luiz Carlos Ruiz Pessenda*, *Sérgio Roberto Bulcão Bringel*, *Jefferson Mortatti* e *Otávio Minoru Matsumoto*, pelas sugestões e discussões durante o desenvolvimento experimental;
- Aos amigos *Renato Eugênio Oliveira Diniz*, *Iolanda Aparecida Rufini*, *Maria Angela Foltran*, *Neusa Maria Mendes Tonin* e *Neusa Maria Costa Pereira*, pela colaboração na execução dos experimentos e preparação dos manuscritos;
- Ao *Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)* e à *Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"*, pela oportunidade oferecida;
- A *Universidade Federal da Paraíba* e ao *Programa de Ensino Agrícola Superior* pela ajuda financeira durante a realização do curso;
- A todos os funcionários do CENA, pela convivência amigável e prestimosa e a todas as pessoas que de uma ou de outra forma contribuíram para a execução deste trabalho.

I N D I C E

	Página
1. RESUMO	01
2. INTRODUÇÃO	02
3. IMPORTÂNCIA DO MOLIBDÊNIO NO MEIO AMBIENTE	05
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
4.1. Automatização de análises	11
4.2. Determinação de molibdênio	17
5. ASPECTOS TEÓRICOS	28
5.1. Extração líquido/líquido	28
5.2. Extração com solventes em fluxo contínuo	35
6. MATERIAL E MÉTODO	50
6.1. Instrumentos e acessórios	50
6.2. Reagentes	51
6.3. Soluções	51
6.4. Amostras	53
6.5. Procedimento	53
6.5.1. Geral	53
6.5.2. Medida da absorção do complexo formado, antes e de pois da extração com solvente	54
6.5.3. Concentração dos reagentes	54
6.5.4. Separação das fases aquosa e orgânica no sistema de fluxo contínuo	55
6.5.5. O volume da amostra	56
6.5.6. Determinação do comprimento da bobina de reação "B _R "	56
6.5.7. Determinação do comprimento da bobina de extração "B _E "	59
6.5.8. Determinação de parâmetros de tempo do sistema . .	59
6.5.9. Efeito da acidez dos padrões sobre a sensibilidade	59
6.5.10. Efeito da concentração de Ferro ^(III) sobre a sensi bilidade	60

6.5.11. Efeito das interferências dos íons cobre e cobalto sobre o método	60
6.6. Comparação entre métodos	60
6.7. Características analíticas	61
6.7.1. Testes de recuperação de molibdênio em digeridos de plantas	61
6.7.2. Precisão do método proposto	61
7. RESULTADOS	62
8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
9. CONCLUSÕES	91
10. SUMMARY	94
11. LITERATURA CITADA	95

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela</i>	<i>Página</i>
1. Propriedades físicas de alguns solventes orgânicos (extraída de <i>MARCZENKO, 1976, p. 76</i>)	29
2. Separação de traços por extração com solventes (extraída de <i>MARCZENKO, 1976, p. 80</i>)	34
3. Absorbância do complexo formado, com ou sem a sua extração com álcool isoamílico	62
4. Testes de recuperação	76

LISTA DE QUADROS

<i>Quadro</i>	<i>Página</i>
1. Conteúdo de molibdênio em tecidos animais (extraído de <i>CHRIS TIAN e FELDMAN, 1970, p. 293</i>)	09
2. Características de três câmaras de separação investigadas .	66
3. Comparação de métodos	75

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
01. Variação de D (a) e E (b) com o pH na extração de Alumínio, na forma de 8-hidroxiquinolinato, em clorofórmio (MARCZENKO, 1976, p. 77)	32
02. Diagrama de blocos de um sistema de análise por injeção em fluxo contínuo	36
03. Sistema de análise por extração com solventes em fluxo contínuo	38
04. Modelo da variação com o tempo da concentração de uma espécie química no interior de um elemento de volume interposto num sistema de fluxo contínuo	41
05. Gráfico da variação da concentração com o tempo, no interior de um elemento de volume interposto num sistema de fluxo contínuo	43
06. Sistema de análise por extração com solventes mixto de fluxo contínuo segmentado e não segmentado.	47
07. Arranjo experimental utilizado para a introdução de solventes orgânicos que não podem ser bombeados, no sistema de análise	57

Figura

Página

08.	Câmara de separação utilizada no sistema de fluxo proposto na figura 3 (extraída de <i>BERGAMIN et alii, 1978b</i>).	57
09.	Peça de vidro fabricada pela Technicon, utilizada como câmara de separação nos experimentos	58
10.	Câmara de separação proposta para a separação de solventes orgânicos menos densos do que a água	58
11.	Efeito do comprimento do "loop" da amostra.	67
12.	Efeito do comprimento da bobina de reação.	67
13.	Efeito do comprimento da bobina de extração.	68
14.	Diagrama do sistema de extração com solventes em fluxo contínuo projetado para a determinação de molibdênio	69
15.	Absorção de padrões de molibdênio em função do tempo a contar do instante da comutação	71
16.	Efeito da acidez dos padrões sobre a absorção do complexo formado	73
17.	Efeito da concentração de Fe ^(III) sobre a sensibilidade	73
18.	Efeito da concentração de cobre sobre a sensibilidade.	74
19.	Efeito da concentração de cobalto sobre a sensibilidade	74
20.	Análise de amostras de material de plantas pré-digerido	77

1. RESUMO

Desenvolveu-se um método para a determinação de molibdênio em material de plantas pré-digerido, através da reação tiocianato-cloreto estanhoso, empregando-se extração com solventes no sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo.

O sistema de fluxo foi estabelecido de modo a conseguir-se uma velocidade analítica de 60 determinações por hora, com um consumo de reagentes inferior ao apresentado pela metodologia citada por *JOHNSON e ARKLEY (1954)*, tomada como referência. O limite de sensibilidade obtido por este método é de 0,025 ppm.

Foram estudados os efeitos da acidez, concentração dos reagentes, câmaras de separação, volume de amostra, solventes orgânicos mais adequados e os principais parâmetros que afetam as análises no sistema de fluxo contínuo.

O método proposto foi comparado com outros tradicionalmente utilizados para a determinação de molibdênio em material de plantas. A média de recuperação pelo teste de adição controlada é de 104 % e a precisão é da ordem de 1 %.

2. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de análises químicas tem levado a uma procura cada vez maior de processos automatizados de análises. De um modo geral a automação pode ser feita de duas maneiras: processamento automático de amostras discretas ou análise em fluxo contínuo; tendo esta segunda apresentado maior desenvolvimento nos últimos anos.

Recentemente, foi introduzido um novo conceito de análise automática, que recebeu o nome de "análise por injeção em fluxo contínuo" (do inglês Flow Injection Analysis). Métodos analíticos baseados em tal conceito desenvolveram-se rapidamente, como indicam inúmeros trabalhos publicados por vários autores, havendo-se destacado dois grupos de pesquisadores como os que mais contribuíram para esse desenvolvimento: o grupo do Laboratório de Química Analítica da Universidade Técnica da Dinamarca e o grupo do Laboratório de Química Analítica do CENA no Brasil.

O sistema F.I.A. tem-se mostrado mais vantajoso relativamente aos sistemas analíticos convencionais no tocante à precisão, exatidão, alta velocidade analítica (chegando em alguns métodos já estabelecidos a mais de 300 determinações por hora), menor consumo de reagentes, grande flexibi

lidade e baixo custo. Os mais variados métodos instrumentais têm sido adaptados ao sistema F.I.A., tais como a potenciometria, turbidimetria, colorimetria e espectrofotometria de absorção atômica, entre outros.

Na determinação analítica de alguns elementos que ocorrem em pequenas concentrações na amostra ou quando se deseja a separação do elemento de interesse é comum o emprego da técnica da extração com solventes orgânicos, geralmente imiscíveis em água. Devido às características próprias do sistema composto pelas fases aquosa e orgânica, resulta a grande dificuldade de automatização dos métodos que utilizam aquela técnica.

Um exemplo característico é a determinação de molibdênio em solos e plantas. Este elemento é essencial para o metabolismo dos animais e vegetais causando graves problemas tanto por sua deficiência quanto por sua ocorrência em níveis acima dos normais. Os métodos empregados na determinação de molibdênio, quase sempre envolvem uma série de operações como reextrações, coprecipitações, uso de resinas de troca iônica, etc. Operações como essas tornam os métodos morosos (com velocidade analítica da ordem de 60 amostras/operador.dia), e sujeitos a diversos fatores como a volatilização da mistura de solventes, degradação da cor (no caso de métodos colorimétricos) no intervalo de tempo entre as leituras, além dos inconvenientes de correntes da participação humana.

Nos laboratórios de pesquisas agronômicas, a quantidade de amostras a serem analisadas é geralmente grande. Por outro lado, um dos fatores que mais encarece a análise, refere-se ao tempo gasto pelo operador nas determinações. Isso torna de fundamental importância a disponibilidade de métodos analíticos que proporcionem rapidez nas análises, sem compromete

ter a confiabilidade dos resultados.

Tem-se por objetivo no presente trabalho, estudar as possibilidades de automatização da determinação colorimétrica de molibdênio em materiais de plantas, utilizando extração com solventes. Para isto pretende-se utilizar os princípios já estabelecidos do sistema de injeção em fluxo contínuo não segmentado, partindo-se do método descrito por *JOHNSON e ARKLEY (1954)* por ser o mais comumente utilizado nos laboratórios de análises de materiais de interesse agropecuário, segundo a revisão bibliográfica efetuada.

3. IMPORTÂNCIA DO MOLIBDÊNIO NO MEIO AMBIENTE

Neste capítulo, procurou-se ressaltar a importância agropecuária do molibdênio, tanto pela sua ocorrência em níveis necessários ao metabolismo das plantas e dos animais quanto pela sua ocorrência em níveis considerados tóxicos a esses mesmos organismos.

A essencialidade do molibdênio para as plantas superiores foi demonstrada por *ARNON e STOUT (1939)*. Conforme esses autores, tomates cultivados em solução nutritiva isenta deste elemento apresentavam sintomas característicos da deficiência em poucas semanas. *HEWITT (1956)*, descreveu os sintomas apresentados por diversas plantas quando cultivadas em soluções nutritivas isentas do elemento em apreço. A falta de clorofila, de uniformidade na coloração do limbo, murchamento, necroses e crestamento das folhas são sintomas invariavelmente associados com o uso de nitrato em culturas experimentais, independente da presença adicional de amônia. A de uniformidade de coloração está associada com a acumulação de nitrato ou compostos oxidantes e com a distribuição localizada de molibdênio nas folhas (*HEWITT, 1956*). Plantas com deficiência de molibdênio apresentam menor crescimento, folhas com coloração verde pálida ou amarela e as hastes e pe

cíolos geralmente mostram uma coloração marrom avermelhada (*ANDERSON, 1956*). De acordo com *MALAVOLTA et alii (1974, p. 80)* de um modo geral, quando há carência de molibdênio, as folhas mais velhas apresentam-se cloróticas, com manchas que podem chegar a necroses, seguindo-se encurvamento e estrangulamento do limbo.

Análises químicas realizadas em materiais de plantas com deficiência desse elemento levaram a suposição de que ele estaria implicado no metabolismo do nitrogênio (*HEWITT, 1956; ANDERSON, 1956; MALAVOLTA, 1974, p. 80*). Experimentos realizados sugeriram a participação do molibdênio em alguns sistemas enzimáticos relacionados direta ou indiretamente com o metabolismo do nitrogênio (*EVANS, 1956*).

As primeiras observações sobre molibdênio em relação à nutrição animal diziam respeito aos efeitos tóxicos desse elemento. *Ferguson et alii (1938)*, citados por *DICK (1956)*, relataram que em certas regiões da Grã Bretanha uma doença do gado conhecida localmente como "teart" e caracterizada por diarréia extremamente severa, foi atribuída aos altos teores de molibdênio nas pastagens nas quais o gado se alimentava. Efeitos semelhantes em rebanhos que se alimentavam de pastagens com altos teores deste metal (15 a 300 ppm na matéria seca) foram relatados na América por *BARSHAD (1948)* por *Cunningham et alii (1953)* citado por *DICK (1956)* e na Nova Zelândia por *Cunningham (1950)* citado por *DICK (1956)*. Numerosos estudos sobre a toxicidade do molibdênio para os animais monogástricos têm sido feitos desde então.

Embora estudos anteriores tenham falhado na tentativa de demonstrar que molibdênio era um elemento essencial na nutrição animal, *Teresi et alii (1942)* citados por *DICK (1956)*, concluíram que o crescimento de

ratos necessitava de tal elemento sob qualquer condição e que as suas necessidades diárias deviam ser menos do que 0,5 microgramas. Posteriormente *De Renzo et alii* (1953), citados por *DICK* (1956), encontraram que este metal parecia ser um cofator da enzima flavo-proteína, xantina oxidase. Estudos subsequentes relataram a presença de molibdênio em sistemas enzimáticos e sua interação com outros elementos no interior dos organismos animais (*WYNNE e MC CLYMONT*, 1955).

A concentração de molibdênio em tecidos animais depende principalmente da quantidade do elemento presente na alimentação, da natureza dos compostos desse metal que nesta ocorrem e da concentração de íons cobre e sulfato presentes (*CHRISTIAN e FELDMAN*, 1970 p. 293). *DICK* (1954), citados por esses autores, mostrou que o nível de molibdênio nos tecidos, decresce acentuadamente quando uma dieta de sulfato inorgânico é incrementada, sendo a administração de sulfato de cobre o tratamento usado para superar a toxicidade do metal em apreço.

O teor médio de molibdênio na litosfera, conforme os autores *Rankama e Sahama* (1949, p. 39), citados por *DAVIES* (1956), varia de 2,5 a 15,0 ppm; *Goldschmidt* (1954, p. 74), citado por *DAVIES* (1956), encontrou 2,3 ppm e *Kuroda e Sandell* (1954), citados por *DAVIES* (1956), encontraram 1,0 ppm. *ROBINSON e ALEXANDER* (1953) a partir dos resultados de vários trabalhos, sugeriram um conteúdo médio de molibdênio em solos, de 2,3 ppm. Várias determinações feitas por *Wells* (1956), citado por *DAVIES* (1956), em solos da Nova Zelândia igualmente conduziram a um valor médio de 2,3 ppm. Como se pode observar, este metal ocorre naturalmente na crosta terrestre em quantidades relativamente pequenas, sendo mais comumente encontrado em gra

nitos na forma de sulfeto, molibdenita. Os molibdatos de ferro, cálcio e chumbo são também conhecidos como espécies minerais. A determinação de molibdênio em rochas não é feita com muita frequência, entretanto a sua determinação em certos minérios, produtos metalúrgicos, solos e planta é mais comum.

Nem todo molibdênio existente no solo, encontra-se numa forma disponível para as plantas e esta disponibilidade aumenta com a elevação do pH, havendo geralmente maiores quantidades de elemento assimilável, nos solos de reação neutra, sendo que nos de reação ácida com pH 5,0 a 5,5 é que as deficiências ocorrem mais frequentemente (*MALAVOLTA et alii, 1974 p. 79*). Por outro lado, as plantas tendem a agir como acumuladoras de molibdênio; conforme *Ter Mealen (1932)*, citado por *DAVIES (1956)*, o teor de 1,12 ppm deste metal foi encontrado em *Azolla* cultivada em canais de irrigação que apresentavam somente 0,00009 ppm de tal elemento. Segundo *MALAVOLTA et alii (1974, p. 79)*, o teor total de 3,5 ppm de molibdênio que nos terrenos de pH baixo representa um nível simplesmente adequado, poderá em terras próximas à neutralidade constituir-se numa quantidade tóxica para o gado que se alimente de forragens ali contivadas. Isso em decorrência de que uma fração maior do teor total torna-se disponível e as pastagens poderiam apresentar até 20,0 ppm ou mais do elemento em apreço, o que é prejudicial aos animais domésticos.

De um modo geral, os teores de molibdênio encontrados em tecidos de plantas apresentam variações consideráveis, tendo-se registrado níveis de várias partes por milhão em algumas espécies sem apresentarem sintomas de toxidez. Por outro lado, quantidades inferiores a uma parte por mi

lhão são usualmente encontradas em espécies vegetais que não apresentam sintomas de deficiência (CHRISTIAN e FELDMAN, 1970, p. 293). Esses autores relatam que *Ter Meulen* (1932) analisou vários legumes, cereais e hortaliças, tendo encontrado de 3,0 a 9,0 ppm de Mo em feijões e ervilhas; de 0,2 a 0,6 ppm de Mo em grãos de cereais em geral e quantidades traços em frutas e hortaliças.

Nos animais, molibdênio ocorre normalmente em muitos tecidos, mas geralmente em quantidades muito diversas. A concentração encontrada no fígado e nos rins é notadamente mais elevada que nos outros órgãos, sendo o fígado o órgão que apresenta o maior teor deste metal. O quadro 1 mostra os níveis de concentração de molibdênio em diferentes tecidos do homem e dos animais:

QUADRO 1. Conteúdo de molibdênio em tecidos animais.

TECIDO	ppm em Cinzas (homem adulto)	ppm na M.S. (homem adulto)	ppm na M.S. (rato adulto)
Fígado	76	3,20	1,80
Rim	31	1,60	1,00
Baço	< 4	0,20	0,52
Pulmão	< 4	0,15	0,37
Cérebro	< 4	0,14	0,24
Músculo		0,14	0,06
Aorta	< 4		
Coração	< 4		
Pâncreas	< 4		

(Extraído de CHRISTIAN e FELDMAN, 1970, p. 293).

O molibdênio é rapidamente absorvido no trato intestinal dos animais e excretado principalmente pela urina. O nível de excreção normal na urina humana é dado como sendo de 10 a 30 microgramas por dia (*Consolaria e Johnson, 1960,* citados por *CHRISTIAN e FELDMAN, 1970, p. 293*).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão foi dividida em duas partes distintas face à interdependência entre os itens abordados, ou seja, automatização de análises e determinação de molibdênio. Os trabalhos que suscitaram as mesmas idéias foram agrupados e comentados conjuntamente.

4.1. Automatização de análises

WILSON (1974, p. 165) define análise automática como sendo aqueles métodos nos quais o analista coloca um grupo discreto de amostras num aparelho, que as analisa, dispensando a atenção do analista até que os resultados analíticos são oferecidos. Aplicou o termo análise semi-automática para os métodos nos quais algum estágio intermediário requer manipulação pelo analista. Ainda segundo esse mesmo autor o termo análise em linha (do inglês on-line), denota aqueles sistemas nos quais o sensor analítico recebe automaticamente um fluxo de amostra. Esta última classificação parece incluir os principais sistemas automáticos de análise atualmente em uso.

Skeggs (1957), citado por *RUZICKA e HANSEN (1975)*, estabele

ceu o conceito de análise pelo sistema de fluxo contínuo segmentado por ar. A partir de então, vários trabalhos foram publicados, por autores isolados (*THIERS, COLE e KIRSH, 1967; THIERS, REED e DELANDER, 1971; BEGG, 1971; BEGG 1972*), relatando as possibilidades de automatização de métodos analíticos. Mais recentemente, alguns autores (*SNYDER e ADLER, 1976; SNYDER, LEVINE, STOY e CONETTA, 1976; MARGOSHES, 1977*; entre outros) que passaram a constituir o chamado grupo Technicon, também têm publicado trabalhos sobre o mesmo assunto. Tal sistema de análise foi patenteado e os equipamentos necessários para o seu procedimento atingiram preços muito elevados, limitando o seu uso na maioria dos laboratórios pequenos e médios.

BRAITHWAITE e ROBSON (1968) adaptaram um método para a determinação de molibdênio sem extração com solventes ou preconcentração, para o aparelho Autoanalisador da Technicon. Esse método baseava-se na medida espectrofotométrica da cor produzida na reação com o tiocianato na presença de cloreto estanhoso e titânio como catalizador. Segundo os autores era possível obter-se uma velocidade analítica de 40 determinações por hora. Entretanto, tal método apresentava vários problemas de interferentes quando utilizado em análises de molibdênio em ligas metálicas; não se prestava para análise em materiais de interesse agropecuário, uma vez que sua faixa de sensibilidade situava-se entre 0,1 e 1%.

FUGE (1970) adaptou um método para a determinação automática de molibdênio utilizando o aparelho Autoanalisador da Technicon. Esse método baseava-se na ação catalítica do molibdênio sobre a reação iodeto de potássio-peróxido de hidrogênio e, segundo o autor, permitia determinar concentrações tão pequenas como 2 ppb deste elemento, sem prévia concentração,

a uma velocidade analítica de 10 amostras por hora. Entretanto o módulo de análise (manifold) descrito pelo autor, é bastante complicado e sofisticado, além de que, o uso do método fica limitado aos laboratórios que dispõem desse caríssimo aparelho. Conforme o autor, o método apresentava vários interferentes, que o tornam ainda mais trabalhoso, pela tediosa tarefa de mascaramento destes aludidos interferentes; por outro lado, as concentrações iônicas dos extratos podem provocar sérios distúrbios na linha de base e forma dos picos, comprometendo a reprodutibilidade das medidas.

CARTER e NICKLESS (1970) apresentaram uma técnica que utilizava a extração por solventes, semi-automatizada, adaptada ao aparelho Autoanalisador da Technicon, na determinação de concentrações de traços de cobre. Neste trabalho os autores registraram as principais dificuldades para a automatização de métodos que utilizavam a extração por solventes. Apresentaram um dispositivo inovador para introduzir no módulo de análise solventes orgânicos que não podem ser bombeados. O elemento separador das duas fases era bastante crítico e apresentava um volume morto relativamente grande ($0,25 \text{ cm}^3$), prestando-se para a separação de solventes com densidade maior do que a água. Essa técnica não apresentava boa eficiência de extração necessitando do uso de vibradores mecânicos nas bobinas de extração. O limite de detecção estabelecido foi da ordem de 10^{-6} M de Cu; a velocidade efetiva de determinação foi de 15 leituras por hora e a reprodutibilidade deixava a desejar. Não fizeram referências sobre a utilização do método para determinação de cobre em amostras.

RUZICKA e HANSEN (1975) introduziram um novo conceito sobre automatização em química analítica, demonstrando que não havia a necessida

de controlar a dispersão das amostras no fluxo contínuo de reagentes pela interposição de bolhas de ar. Este novo conceito foi então denominado de injeção em fluxo contínuo. Baseados nesse princípio, desenvolveram um sistema para a determinação colorimétrica de fosfato em material de planta pré-digerido, a uma taxa de até 400 determinações por hora. Esse sistema de fluxo contínuo não segmentado mostrou-se bastante flexível e promissor, uma vez que o fluxo de líquidos e o modelo de mistura das interfaces entre duas regiões de diferentes concentrações oferecia vasto campo de estudo.

RUZICKA e STEWART (1975) empregaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo, na determinação de fosfato em material vegetal pré-digerido, pelo método do azul de molibdato de amônia. Estudaram os efeitos do diâmetro interno dos tubos, do comprimento da bobina de reação e do volume de amostra injetado.

STEWART et alii (1976) utilizaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo na determinação de nitrogênio total em digeridos de plantas baseada na determinação de amônia pela reação de Berthelot. Pelo uso desta técnica foi conseguida uma velocidade analítica de 110 a 180 amostras por hora, usando-se volumes de amostra tão pequenos quanto 0,3 ml por análise.

RUZICKA et alii (1976) adaptaram para o sistema de injeção em fluxo contínuo a determinação de cloreto em amostras de águas pela medida espectrofotométrica do complexo tiocianato férrico. Foram estudados os principais parâmetros que influíam sobre o sistema e, segundo os autores foi conseguida uma velocidade analítica da ordem de 300 amostras por hora.

STEWART e RUZICKA (1976) apresentaram a determinação simultânea de nitrogênio e fósforo num mesmo extrato de material de planta digerido, através dos métodos colorimétricos do indofenol azul e do fosfomolibdato adaptados para o sistema de injeção em fluxo contínuo. De acordo com os autores foi utilizado um módulo de análise de duplo canal e um único espectrofotômetro. Uma velocidade analítica de 200 amostras por hora foi conseguida em análises de rotina.

HANSEN e RUZICKA (1976) descreveram a determinação de cloreto e fosfato inorgânico em soro de sangue pelo sistema de injeção em fluxo contínuo, aplicando a técnica da diálise e diluição das amostras no próprio sistema. Segundo esses autores, foi desenvolvido um novo e automático microamostrador, tendo-se conseguido determinar cloreto bem como fosfato inorgânico com boa reprodução, a uma velocidade analítica de 125 amostras por hora. Volumes tão pequenos quanto 60 µl puderam ser injetados para a determinação de cloreto.

RUZICKA et alii (1977) utilizaram o sistema de injeção em fluxo contínuo em medidas potenciométricas. Desenvolveram um tipo de célula, na qual era incorporada um eletrodo iônico seletivo e um eletrodo de referência. Com tal dispositivo, conseguiram estabelecer métodos para a determinação de nitrato e potássio em extratos de solos e sódio e potássio em solo de sangue. Velocidades de análises da ordem de 125 amostras por hora com uma precisão de 0,8% foram conseguidas. Discutiram as vantagens e desvantagens do uso de eletrodos de membrana seletiva em medidas de fluxo contínuo, bem como as novas possibilidades decorrentes.

JØRGENSEN et alii (1977) empregaram a metodologia de injeção

em fluxo contínuo, na determinação colorimétrica de nitrito em águas naturais, no intervalo de 0,02 a 1,00 ppm. Investigaram os efeitos do comprimento da bobina de reação sobre a velocidade analítica e sobre a sensibilidade. Observaram que a absorção referente ao branco tornava-se mais acentuada à medida que aumentava a diferença entre os índices de refração das amostras e do fluido carregador.

KRUG et alii (1977) estabeleceram o uso da turbidimetria no sistema de injeção em fluxo contínuo, através da determinação de sulfato como sulfato de bário, em amostras de águas e digeridos de plantas. Conseguiram resultados comparáveis àqueles obtidos pelos métodos turbidimétricos oficiais. De acordo com esses autores, até 180 amostras por hora puderam ser analisadas, com um desvio padrão de 0,85%.

BERGAMIN et alii (1978a) propuseram um dispositivo para amortecer o pulso causado pela injeção da amostra no sistema de fluxo. Pelo uso desse dispositivo e de um sistema de fluxo com configuração em confluência, as sensibilidades dos métodos para a determinação de cloreto (*RUZICKA et alii, 1976*) e nitrito (*JØRGENSEN et alii, 1977*) foram melhorados.

BERGAMIN et alii (1978b) desenvolveram um dispositivo para a injeção de amostra no sistema de fluxo, o qual possibilita injetar com precisão e sem alterar o equilíbrio dinâmico do sistema, volumes de amostras no intervalo de 0,10 a 20,00 ml. Com o emprego desse dispositivo e de uma câmara de separação de pequenas dimensões, procederam estudos iniciais sobre a determinação de molibdênio por extração com solvente.

REIS (1978) desenvolveu um método para a determinação de alu

mínio em extrato de solos, material vegetal pré-digerido e em águas naturais empregando o reagente colorimétrico Cianina Eriocromo R e a metodologia de injeção em fluxo contínuo. Segundo aquele autor, foi conseguida uma taxa de determinações de 100 a 120 amostras por hora, com baixo consumo de reagentes e sensibilidade no intervalo de 0,25 a 10 ppm. Nesse trabalho o autor expõe alguns conceitos fundamentais do sistema de injeção em fluxo contínuo.

Em 1978 um novo conceito aplicado ao sistema de injeção em fluxo contínuo foi desenvolvido através dos trabalhos de *BERGAMIN et alii (1978c)* e *ZAGATTO et alii (1978)*. Este novo conceito referia-se à injeção sincronizada de amostra e reagente no sistema de fluxo proporcionando resultados com boa reprodução e precisão e, principalmente, um consumo muito baixo de reagentes a uma velocidade analítica da ordem de 120 determinações por hora.

GINÉ et alii (1978) adaptaram o método da formaldoxima para a determinação colorimétrica de manganês no sistema de injeção em fluxo contínuo. Segundo esses autores, tal método quando aplicado a águas naturais e digeridos de plantas chegava a determinar níveis de manganês da ordem de 0,1 ppm com boa precisão e uma velocidade analítica de 180 amostras por hora.

4.2. Determinação de molibdênio

Nesta parte da revisão bibliográfica, procurou-se focalizar os principais trabalhos publicados nos últimos anos, considerando os métodos instrumentais empregados e as tendências observadas, de acordo com as

atuais necessidades com relação a velocidade de análises e demais características analíticas. Os métodos espectrofotométricos serão apresentados inicialmente, vindo a seguir os que utilizam a espectrofotometria de absorção atômica, sendo nestes dois grupos que se encontra o maior número de métodos pesquisados. Por último serão comentados os métodos que utilizam outros princípios analíticos.

JOHNSON e ARKLEY (1954) apresentaram um método para determinação colorimétrica de molibdênio em tecidos de plantas, baseado na reação tiocianato-cloreto estanhoso. Tal método introduzia o uso da extração do complexo colorido com uma mistura de solventes orgânicos mais pesada que a água. Este procedimento simplificava o problema da separação quantitativa das fases e permitia o desenvolvimento de operações para minimizar o efeito das variações das concentrações de sais sobre a solubilidade do solvente orgânico da água (efeito salting-out). Os solventes orgânicos utilizados, mistura em iguais proporções de álcool isoamílico e tetracloreto de carbono, apresentavam temperatura de ebulição elevada, o que diminuía as perdas por evaporação e reduzia a possibilidade de oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} , uma vez que a substância colorida na fase mais pesada não ficava em contacto permanente com oxigênio do ar.

PURVIS e PETERSON (1956) descreveram um método para determinação de molibdênio em materiais de plantas e solos. Conforme os autores, os extratos de material de plantas podiam ser obtidos através de digestão nitroperclórica enquanto os extratos de solos podiam ser obtidos por via seca com incineração em mufla ou por via úmida por extração com oxalato de amônio. As medidas das concentrações do elemento foram feitas baseadas nas

leituras espectrofotométricas da cor produzida na reação com cloreto estanhoso - tiocianato de amônio. Os teores médios encontrados pelos autores para amostras de plantas situaram-se na faixa de 0,66 a 1,93 ppm e nas amostras de solos de 1,40 a 2,21 ppm.

SANDELL (1959, p. 659) descreveu um procedimento para determinação de molibdênio em solos, no qual o extrato foi obtido por extração do solo com ácido sulfúrico e ácido fluorídrico. A separação de molibdênio dos vários interferentes foi feita por evaporação e diluição sucessivas. A determinação dos teores de molibdênio nos extratos foi feita através da medida espectrofotométrica do complexo colorido formado na reação com o tiocianato de potássio na presença do cloreto estanhoso após extração com álcool isoamílico.

GLÓRIA (1963) apresentou uma modificação no método proposto por *JOHNSON e ARKLEY (1954)* para a determinação de molibdênio em plantas, a qual introduzia o uso de uma mistura dos solventes orgânicos álcool butílico e tetracloreto de carbono para a extração do complexo colorido formado na reação com o tiocianato-cloreto estanhoso. Conforme o autor, este procedimento apresenta resultados comparáveis aos obtidos por *JOHNSON e ARKLEY (1954)*, com boa precisão e aumento apreciável da sensibilidade. O autor não reportou-se a interferentes nem fez comentários sobre a solubilidade do novo solvente utilizado, na água.

BINGLEY (1963) apresentou algumas modificações no então conhecido método do ditiol para a determinação espectrofotométrica do molibdênio, fazendo importantes estudos a respeito do mascaramento de alguns metais interferentes.

GLÓRIA (1964) relatou importantes conclusões a respeito dos vários parâmetros que influem sobre a determinação do molibdênio pelo método do ditioi, tais como: constituição do complexo colorido, concentração dos reativos, velocidade de reação, estabilidade do complexo, entre outros.

GUPTA e MACKAY (1964) apresentaram modificações no método descrito por *BINGLEY (1963)* sobre a determinação de molibdênio em materiais biológicos, pelo uso do ditioi. Conforme esses autores, o acondicionamento desta solução de ditioi por poucos dias era suficiente para reduzir significativamente a absorvância do complexo colorido produzido.

CHAN e RILEY (1966) propuseram uma metodologia para a determinação de molibdênio em materiais biológicos, águas e rochas, baseada na preconcentração e separação deste elemento por coprecipitação com dióxido de manganês e posterior determinação fotométrica com ditioi, após solubilização em ácido sulfuroso. Para a determinação desse metal em água do mar, utilizaram a resina de troca iônica Zeo Karb 225 e obtiveram um limite de detecção da ordem de 10 ppb. A metodologia proposta por esses autores apresenta ótima sensibilidade, entretanto é muito trabalhosa e de difícil execução em análises de rotina.

PRIBIL e ADAM (1970), apresentaram um método para a determinação de molibdênio, baseado na sua extração de solução de ácido acético e tioglicólico (TGA) com uma solução de trioctilamina em clorofórmio. Segundo os autores, o complexo molibdênio - TGA é extraído facilmente com soluções de aminas de alto peso molecular, em clorofórmio, sem interferências de altas concentrações de ferro e outros elementos. Essa metodologia foi aplicada na análise de molibdênio em ligas metálicas.

FRITZ e BEUERMAN (1971) descreveram uma metodologia para a determinação espectrofotométrica de molibdênio, baseada na medição da cor produzida pela reação com o ácido α - tioláctico (TLA). Conforme os autores, este método era mais simples que o descrito por *PRIBIL e ADAM (1970)* pois não utilizava a extração com solventes. A sensibilidade alcançada foi inferior àquela e apresentava problemas de interferentes.

ARAUNACHALAM e KUMARAN (1973) propuseram uma metodologia para a determinação de molibdênio baseada na medida espectrofotométrica da cor produzida na reação com xantato de etilpotássio e tiocianato de amônio em meio 4 a 7M de HCl, extrável com álcool isoamílico ou acetofenona. Este método envolvia mais de uma extração e era usado na determinação de molibdênio em aços numa faixa de sensibilidade de 0,43% a 4,95%.

LILLIE e GREENLAND (1974) descreveram um método para a determinação de molibdênio em amostras de rochas, no qual este elemento era separado da matriz por uma série de extrações com solventes. Após uma sequência de extrações e reextrações, o metal era complexado com tiocianato na presença de cloreto de cobre (I) e ácido ascórbico, e, após uma última extração com álcool amílico era determinado espectrofotometricamente. Conforme os autores, essa metodologia permitia determinar molibdênio em amostras de rochas, numa faixa de 0,25 a 3 microgramas deste elemento.

WILLIAMS et alii (1975) estudaram a determinação espectrofotométrica de molibdênio pela medida da cor azul do complexo molibdênio-ditióxamida, determinando as condições ótimas necessárias para o desenvolvimento do método. A faixa ideal de trabalho recomendada por estes autores, estava entre 2 e 8 ppm quando utilizavam uma cubeta de 5 cm de percurso óti

ção e de 6 a 20 ppm quando usavam cubetas de 1 cm. Entretanto esse método era dependente de temperatura, catalizadores e o tempo de reação era crítico.

TAMHINA e HERAK (1975) apresentaram uma metodologia para a determinação espectrofotométrica de molibdênio, em que o complexo tiocianato-molibdênio era extraído de uma solução aquosa sob a forma de complexos de tetrafenilarsônio (TPA) e tetrafenilfosfônio (TPP) dissolvidos em clorofórmio. Tal metodologia apresentava os inconvenientes de utilizar ácidos muito concentrados, tempo de reação crítico e os tediosos procedimentos manuais de extração com solventes.

CHAKRABARTI e BAG (1975) descreveram um método para a determinação de molibdênio em ligas metálicas e aços, baseado na medição espectrofotométrica da coloração esverdeada do complexo que este elemento forma com o 2-aminobenzenotiol, o qual é extraível em clorofórmio em pH 1,4-2,8. Tal procedimento envolvia duas extrações sucessivas e a eliminação de interferentes era trabalhosa.

SILVA (1975) apresentou uma modificação para a determinação do molibdênio pelo método do ditiol o qual considerou inferior ao método do tiocianato-cloreto estanhoso devido a problemas de interferências. De acordo com o autor, molibdênio podia ser extraído de um meio 6N de HCl, com TBP (Tri-n-butyl-fosfato) e em seguida complexado com ditiol em um meio de ácido acético glacial/ácido ortofosfórico/TBP. Conforme descreveu, a seletividade, sensibilidade e reprodutibilidade foram aumentadas. Não foi feita referência a determinações de molibdênio em amostras e segundo o próprio autor, a reação de complexação somente era completada após três horas.

QUIN e BROOKS (1975) descreveram a utilização de ditiol para a complexação e o acetato isoamílico para extração, na determinação de molibdênio em plantas, minerais e aços, por espectrofotometria. O complexo colorido formado é pouco estável e, conforme os autores, deve ser feita a sua medida espectrofotométrica até duas horas após a reação. Estudaram, ainda, a natureza do solvente orgânico utilizado, a acidez das amostras e a interferência de alguns elementos. A velocidade de análise era de 150 amostras por homem por dia e a sensibilidade do método para materiais biológicos era de 0,05 ppm enquanto para materiais geológicos era de 0,5 ppm. A execução de procedimento como este é bastante tediosa, por envolver operações como adicionamento manual de reagentes, agitação, banho maria, controle de temperatura, etc.

BUTLER e MATHEWS (1966) estabeleceram o uso de solventes orgânicos em espectrofotometria de absorção atômica para a determinação de molibdênio em materiais de plantas, águas e rochas. O metal foi complexado com amônio pirolidina ditiocarbonato e 8-hidroxiquinolina sendo posteriormente extraído no solvente orgânico n-amil-metil-cetona. A utilização desse solvente na chama foi possível graças a algumas modificações introduzidas no queimador do aparelho e uso da mistura combustível ar-acetileno. Com este procedimento, os autores obtiveram um limite de detecção de 0,002 ppm de molibdênio em amostras de águas, 0,1 ppm em materiais de plantas e 1 ppm para amostras de silicatos e rochas.

PURUSHOTTAM et alii (1971), relataram estudos para otimizar a determinação de molibdênio em aços por espectrofotometria de absorção atômica sem extração com solventes, atingindo sensibilidade da ordem de 0,1%

desse metal.

VAN LOON (1972), descreveu um método para a determinação de molibdênio em solos, baseado na extração desse elemento com uma mistura de ácidos clorídrico e fluorídrico ou com água régia. Tal método não utiliza solventes orgânicos e o teor de molibdênio era determinado por espectrofotometria de absorção atômica empregando uma chama de óxido nitroso-acetileno. Maior sensibilidade foi obtida relativamente a aquela apresentada por *BUTLER e MATHEWS (1966)*. Procedeu ao estudo de interferentes e recomendou uso de alumínio como supressor de interferências na chama. Obteve um limite de detecção de 0,1 ppm de molibdênio em amostras de solos. Devido à não utilização de extração com solventes, uma boa velocidade analítica foi conseguida.

HENING e JACKSON (1973), descreveram um método para a determinação de molibdênio em tecidos de plantas, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica com e sem fornalha de grafite. O extrato obtido por via seca, era aspirado para o atomizador de grafite ou para a chama, conforme se usava o primeiro ou o segundo aparelho, sem sofrer preconcentração por extração com solventes orgânicos. Esse método foi comparado com o citado por *JOHNSON e ARKLEY (1954)* e segundo os autores, apresentava resultados semelhantes, sendo que o primeiro apresentava maior sensibilidade e menores variações. Entretanto, se por um lado foi conseguida maior velocidade analítica, por outro lado, teve seu uso limitado pelo emprego de técnicas sofisticadas e uso de aparelhos de custo bastante elevado.

KIM et alii (1973), relataram estudos sobre a extração do complexo tiocianato-molibdênio com o solvente orgânico metil isobutil ceto

na (MIBK) e apresentaram um método para a determinação de traços de molibdênio em solos e materiais geológicos por espectrofotometria de absorção atômica. Esse procedimento envolvia mais de uma extração do complexo da fase aquosa e, segundo os autores, era aplicável para a determinação do metal em apreço numa faixa de 1 a 500 ppm.

STURGEON e CHAKRABARTI (1975), investigaram os efeitos da composição da chama, natureza do composto ou complexo metálico e o solvente, sobre o sinal da absorção atômica do molibdênio, bem como, a distribuição espacial da população de átomos livres desse metal. A maior densidade de átomos livres na chama (maior absorbância) foi localizada em uma pequena área, e foi somente obtida numa chama altamente redutora pelo uso de compostos organo-molibdênicos. Conforme os autores, a formação de átomos livres desse metal, provavelmente acontece com predominância da forma MoO. Esse trabalho apresenta bom suporte para a escolha da chama e seu posicionamento, bem como dos solventes para a determinação do referido metal por espectrofotometria de absorção atômica.

KIM et alii (1975), apresentaram uma metodologia para a determinação de molibdênio em amostras de solos, sedimentos e águas naturais, baseada na extração do complexo tiocianato-molibdênio com a amina quaternária alifática de cadeia longa ALIQUAT 336 em clorofórmio, seguida de evaporação desse solvente, dissolução em metil isobutil cetona (MIBK) e determinação por espectrofotometria de absorção atômica. Conforme os autores, a sensibilidade obtida permitia determinações de molibdênio numa faixa de 0,1 a 1,0 ppm. Essa metodologia, era mais uma modificação do procedimento relatado por *KIM et alii (1973)*, de execução difícil e morosa.

BATAGLIA (1977), estudou o uso de diferentes complexantes na determinação de molibdênio em material de plantas, por espectrofotometria de absorção atômica. Segundo esse autor, a complexação de molibdênio com o tiocianato de amônio foi a mais livre de interferências. Os complexos estudados foram extraídos com o solvente orgânico metil isobutil cetona (MIBK) e queimados numa chama de óxido nitroso-acetileno. Boa precisão e exatidão foram conseguidas em todos os casos investigados, mas com pequena velocidade analítica.

STARY et alii (1963), estudaram a determinação de traços de molibdênio em amostras de dióxido de germânio, baseados na ativação por neutrons. As amostras eram irradiadas por vinte horas e "esfriadas" por três dias, sendo o teor de molibdênio encontrado, da ordem de 1,0 ppm. A sensibilidade poderia ser melhorada pelo aumento do fluxo neutrônico, massa maior da amostra ou tempo de irradiação.

DELIJSKA et alii (1975), apresentaram um estudo sobre a possibilidade de aplicação da ação redutora de alguns derivados de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos sobre os óxidos de molibdênio e outros elementos, na determinação espectroquímica desses referidos elementos. De acordo com esses autores, o composto iodeto de tetra etil amônio oferecia algumas vantagens, quando usado como aditivo na análise de materiais contendo molibdênio. Uma extensa referência bibliográfica sobre a determinação espectroquímica de molibdênio foi apresentada.

Em 1977, *HANSON et alii* descreveram um método para a determinação desse metal em águas do mar, com sensibilidade da ordem de microgramas por litro. Tal método era uma modificação do conhecido método do tio

cianato, e baseava-se no fato de que o complexo $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ é paramagnético e pode ser detectado em muitas soluções diluídas por EPR espectrometria. Es se complexo era extraído com álcool isoamílico e podia ser detectado até um limite de 0,46 ppb de molibdênio na solução, com uma precisão relativa de 4,7% ao nível de 11 ppb e com uma velocidade analítica de 4 amostras por ho ra, sem incluir o tempo de repouso para estabilização do composto $\text{Mo}(\text{SCN})_5$.

Trabalhos como esses, evidenciam a grande procura de métodos cada vez mais eficientes para a determinação do elemento em apreço. Entre tanto, para as análises de rotina em materiais de interesse agropecuário, es sas metodologias tem seu uso muito limitado.

5. ASPECTOS TEÓRICOS

5.1. Extração líquido/líquido

Extração líquido/líquido ocupa uma posição muito importante entre os métodos de separação, em análises de elementos que ocorrem em baixas concentrações, devido a sua simplicidade, larga aplicação, relativa rapidez, e relativamente pequena contaminação (*MORRISON e FREISER, 1966 p.4*).

De acordo com *KRUG (1975)*, o termo seletividade tem sido geralmente empregado em química analítica para indicar que um certo composto reage com um número limitado de íons metálicos. Por outro lado, especificidade significa geralmente que um composto reagirá com somente um íon metálico, de acordo com as condições empregadas. Muitos trabalhos tem se reportado sobre a especificidade de certas estruturas orgânicas que permitem a separação e a análise de um determinado íon metálico na presença de outros íons. Tais compostos orgânicos quase sempre formam complexos ou quelatos com o metal. Uma das formas de se extrair o complexo formado é através de solventes orgânicos.

A separação por extração com solventes é baseada nas dife-

renças de solubilidade dos elementos e seus compostos em duas fases líquidas imiscíveis (MARCZENKO, 1976 p. 75; MORRISON, 1965 p. 123). Usualmente uma das fases é aquosa e a outra fase, um solvente orgânico imiscível com a água. Algumas propriedades dos solventes orgânicos mais empregados são mostradas na tabela 1, extraída de MARCZENKO (1976, p. 76).

TABELA 1. Propriedades físicas de alguns solventes orgânicos

Solvente	Densidade g/cm ³	p.e.* °C	Constante Dielétrica	Solubili- dade em água
Acetato				
amílico	0,875	149	4,8	0,2%
butílico	0,881	126,5	5,0	0,5%
etílico	0,901	77,2	6,0	8,6%
Acetona	0,891	56,5	20,7	completa
Ácool				
n-amílico	0,814	138,1	13,8	2,2%
n-butílico	0,813	117,7	17,1	7,9%
etílico	0,789	78,3	24,3	completa
metílico	0,796	64,7	32,6	completa
Benzeno	0,894	80,1	2,3	0,18%
Tetracloroeto de carbono	1,595	76,5	2,2	0,08%
Clorofórmio	1,498	61,3	4,8	1%
Ciclohexano	0,783	80,7	2,0	0,01%
o-Diclorobenzeno	1,300	180,5	9,9	0,01%
Dicloroetano	1,257	83,6	10,4	0,9%
Dioxano	1,034	101,3	2,2	completa
Eter				
2,2-diclorodietil	1,222	178	23,0	1%
dietil	0,719	34,5	4,3	7,4%
isopropil	0,728	67,5	3,9	0,7%
Hexano	0,660	69,0	1,9	0,02%
Cetona				
metil isobutil (MIBK)	0,801	115,8	13,1	2%
metil etil	0,805	79,6	18,5	35%
Piridina	0,988	115,3	12,3	completa
Tetracloroetileno	1,631	121,2	2,3	0,02%
Tributil fosfato (TBP)	0,973	177(25mmHg)	8,0	0,6%
Tricloroetileno	1,456	87	3,4	0,1%
Tolueno	0,866	110,8	2,4	0,05%

* p.e. - ponto de ebulição

Embora a extração com solventes mais comumente refira-se à passagem de um complexo ou quelato metálico, inicialmente numa fase aquosa para uma fase orgânica, é também conhecida a chamada extração de volta ou re-extração (do inglês back-extraction), que implica em fazer o elemento no extrato orgânico voltar para a fase aquosa.

A eficiência de extração indica o grau de transferência do elemento metálico da fase aquosa para a fase orgânica, é definida em termos de coeficiente de distribuição (ou extração) "D". Assim, D é a relação entre a concentração total (por exemplo, a concentração de todas as formas existentes) do elemento na fase orgânica (C_{org}) e a concentração total na fase aquosa (C_{aq}) após o equilíbrio (STARY e KRATZER, 1968; MARCZENKO, 1976 p. 75; MORRISON, 1965 p. 124).

$$D = \frac{\sum C_{org}}{\sum C_{aq}}$$

A eficiência de extração (E) é expressa na forma:

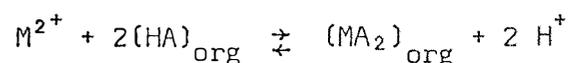
$$E = \frac{100 \cdot D}{D + (V_{aq}/V_o)} \%$$

onde D é o coeficiente de distribuição e V_{aq} e V_{org} são os volumes da fase aquosa e orgânica, respectivamente, depois da separação.

De acordo com *Irving e Schubert (1961)*, citados por *KRUG (1975)*, "virtualmente todos os agentes quelantes são ácidos ou bases fracas e, conseqüentemente, o pH da solução aquosa exerce um efeito bastante importante não somente na solubilidade do reagente, mas também na formação dos

complexos de íons metálicos".

A reação entre um íon metálico com a forma ácida de um agente quelante, por exemplo:



resulta na liberação de íons hidrogênio, podendo em determinados casos sofrer influência de pH do meio (KRUG, 1975).

A dependência da eficiência de extração com o pH da solução aquosa é usualmente representada graficamente como log D vs pH, para valores muito grandes de D; e como E vs pH, para valores pequenos de D. Na figura 1 mostra a variação de D e E com o pH na extração de alumínio; na forma de 8-hidroxiquinolinato, em clorofórmio, segundo MARCZENKO (1976, p.77).

Quando o coeficiente de distribuição de um dado elemento num sistema específico é grande (por exemplo 1000, e log D = 3), uma única extração (agitando a solução aquosa com somente uma porção de solvente orgânico) é suficiente, mesmo que o volume do solvente orgânico seja muito menor que aquele da fase aquosa.

A agitação das fases num funil de separação durante uma extração ou re-extração deve ser continuada até o equilíbrio ser obtido. O tempo requerido para o sistema entrar em equilíbrio varia desde segundos até várias horas, dependendo da cinética da extração. Quando o tempo de agitação adequado é maior que dois minutos, é recomendável o uso de um agitador mecânico.

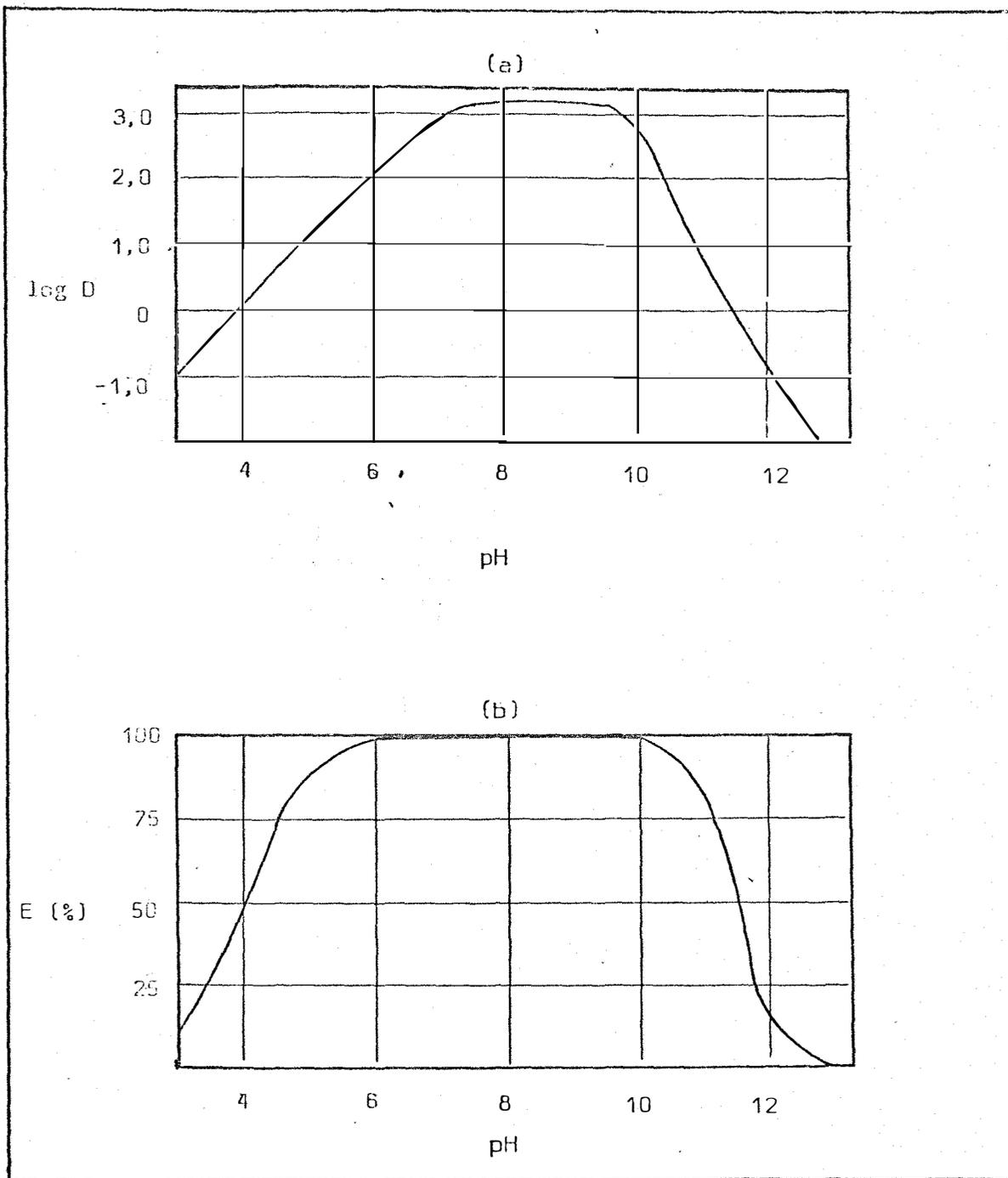


FIGURA 1. Variação de D (a) e E (b) com o pH na extração de Alumínio, na forma de 8-hidroxiquinolinato, em clorofórmio (MARCZENKO, 1976 p. 77).

A extração é igualmente usada na preconcentração e separação de pequenas quantidades dos elementos, e na separação de traços em macro-componentes. Os métodos de extração geralmente requerem menos tempo que os métodos de precipitação, e também propiciam boas separações de elementos mesmo considerando uma pequena área de contato entre as fases (MORRISON, .. 1965 p. 80). Em muitos sistemas de extração com solventes, os coeficientes de distribuição variam com a concentração das substâncias extraídas. Usualmente eles decrescem com o decréscimo das concentrações dos elementos (MARCZENKO, 1976 p. 77).

Os numerosos elementos que podem ser separados uns dos outros numa matriz, em quantidades pequenas e traços, por extração, são mostrados na tabela 2, extraída de MARCZENKO (1976, p. 80). Os compostos extraíveis são também indicados para cada elemento.

No caso específico do molibdênio, mais de um solvente orgânico pode ser utilizado para a sua extração, dependendo do complexo ou da forma em que este elemento se encontre e da composição da matriz, no tocante à presença de outros íons metálicos. Segundo MARCZENKO (1976, p. 359) e SANDELL (1959, p. 642), a extração com clorofórmio do α -benzoinoximato, $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$, em um meio ácido (0,01 - 2,00 M HCl) é um método seletivo para a separação de molibdênio, havendo somente interferências dos metais tungstênio, vanádio, cromo e paládio. Ainda conforme estes mesmos autores, outros solventes como metil isobutil cetona, álcool isoamílico, N-benzoil-N-fenilhidroxilamina, acetilacetona, tenoiltrifluoracetona, dietilditiocarbamato, entre outros, podem ser usados sob determinadas condições, para a extração de molibdênio e seus complexos.

Na parte da revisão bibliográfica sobre a determinação de molibdênio, podem-se encontrar métodos que utilizam os mais diferentes solventes orgânicos para a extração de complexos deste metal. O álcool isoamílico é o mais comumente utilizado, sendo inclusive recomendado no "handbook" do "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", razão porque foi selecionado para os experimentos do presente trabalho.

5.2. Extração com solventes em fluxo contínuo

O sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, na sua concepção original proposta por *RUZICKA e HANSEN (1975)*, consiste na injeção de amostras líquidas em um fluxo contínuo de reagentes, formando a espécie química a ser detectada ao mesmo tempo em que a amostra é transportada para o detector. Essa metodologia foi aplicada com sucesso em colorimetria (*RUZICKA e STEWART, 1975; RUZICKA et alii, 1976; REIS, 1978*), turbidimetria (*KRUG et alii, 1977*), espectrofotometria de absorção atômica (*ZAGATTO et alii, 1978*), e potenciometria (*RUZICKA et alii, 1977*), pois apesar de sua simplicidade e baixo custo, proporciona alta taxa de determinações e baixo consumo de reagentes, apresentando boa reprodutibilidade e exatidão.

Quando amostras muito diluídas eram injetadas em um fluxo de reagente que absorvia no mesmo comprimento de onda que o complexo formado, ou quando a diferença entre os índices de refração da amostra e do reagente era muito acentuado, frequentemente se observaram distorções, as quais afetavam a reprodutibilidade e diminuían a sensibilidade. *BERGAMIN et alii (1978a)* demonstraram que esses efeitos desaparecem quando se emprega um

fluido inerte, por exemplo água destilada, para transportar a amostra, com posterior adição dos reagentes por meio de fluxos confluentes. Com o desenvolvimento de um dispositivo para introdução de amostras no módulo de análise, o qual permite tomar com precisão volumes de 0,01 a 20 mililitros, tornou-se possível a introdução de amostras sem alterar significativamente o equilíbrio dinâmico do sistema (BERGAMIN *et alii*, 1978b). A utilização de tal dispositivo possibilitou a injeção em sincronismo com a amostra, de um volume constante de reagente suficiente para garantir o desenvolvimento de reação, estabelecendo-se assim um novo princípio analítico, em métodos automatizados, que recentemente foi batizado zonas confluentes ("merging zones") (BERGAMIN *et alii*, 1978c).

De um modo geral, um sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, pode ser esquematizado num diagrama de blocos como o da figura 2.

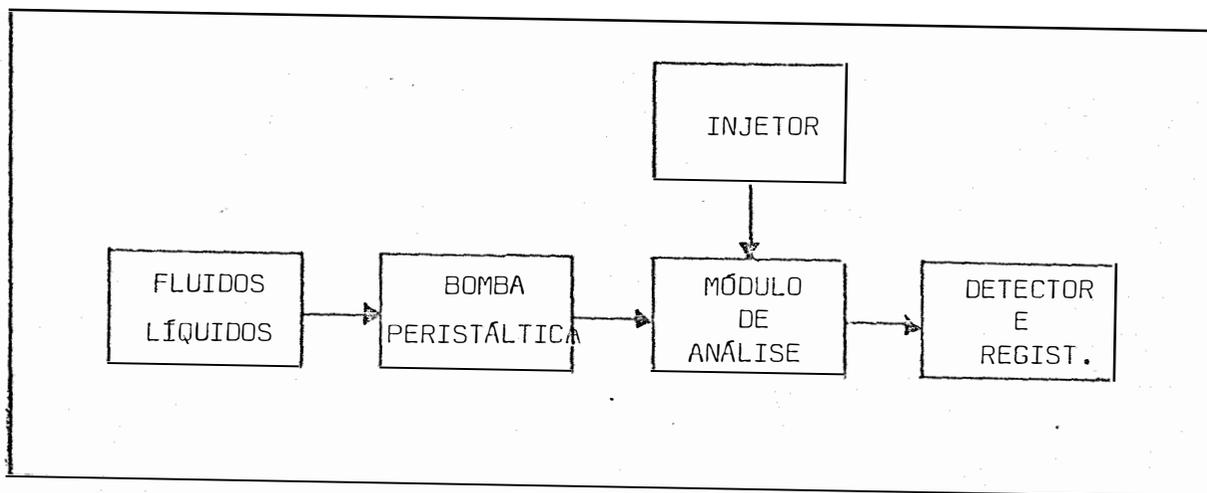


FIGURA 2. Diagrama de blocos de um sistema de análise por injeção em fluxo contínuo.

Aspectos teóricos a respeito dos principais fatores que governam a análise química pelo sistema de injeção em fluxo contínuo não segmentado têm sido tratados por *RUZICKA e HANSEN (1975)*, *RUZICKA e HANSEN ... (1978)*, *REIS (1978)*. Embora o modelo desenvolvido para a descrição dos fenômenos de dispersão de amostra no fluxo pelos primeiros autores possibilite um bom entendimento do processo, entretanto tal modelo ainda é reconhecidamente incompleto. De um modo geral os aspectos teóricos tratados pelos autores referem-se ao já conhecido sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, em que a amostra ao ser injetada no fluxo carregador, forma uma zona bem definida no interior do tubo e tende a formar uma mistura homogênea devido à sua dispersão neste mesmo fluxo carregador.

No sistema que se pretende estudar, tais modelos não se ajustam, uma vez que um novo processo, o de transferência de uma espécie química entre duas fases de um sistema heterogêneo, acontece.

Para conseguir-se a extração com solventes menos densos que a água em um sistema de injeção em fluxo contínuo, como o descrito por *BERGAMIN et alii (1978b)*, torna-se necessário a utilização de um diagrama de fluxo como o apresentado na figura 3.

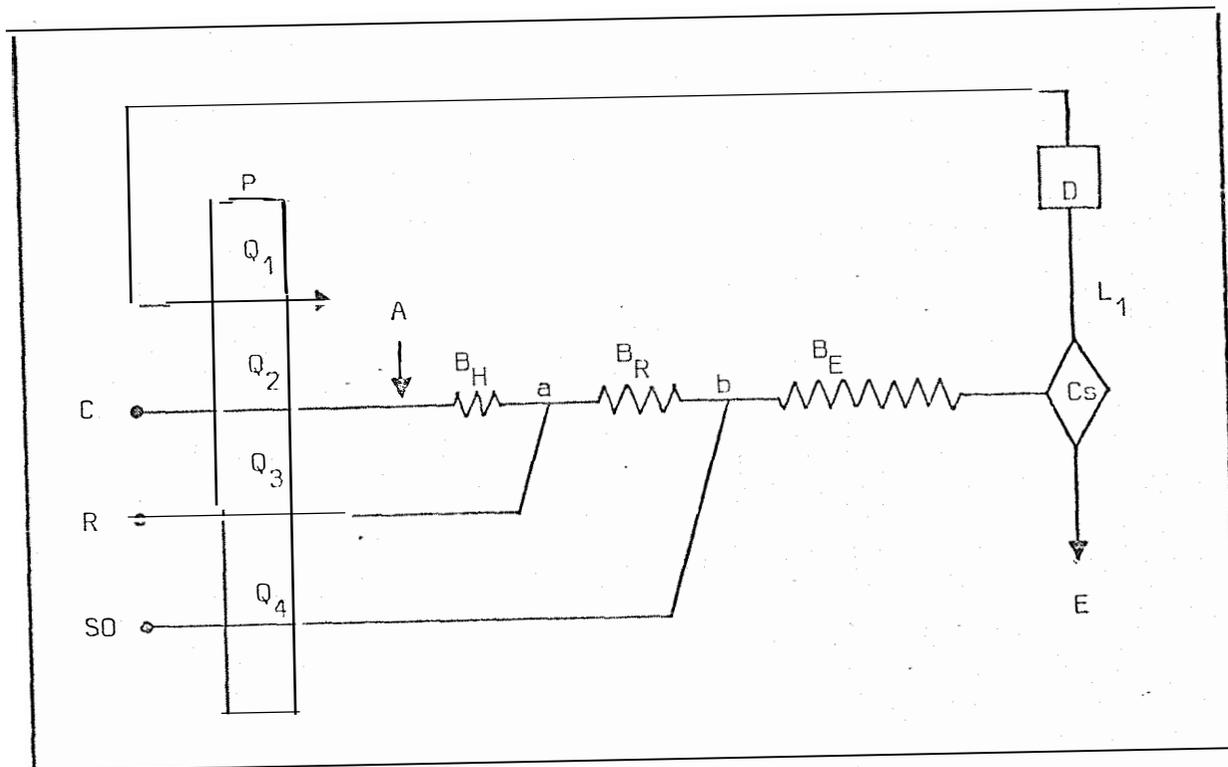


FIGURA 3. Sistema de análise por extração com solventes em fluxo contínuo. P é a bomba peristáltica; Q_1 significa a vazão dos tubos de bombeamento; C, R e SO significam respectivamente, fluido carregador, reagente e solvente orgânico; A é o ponto de injeção da amostra; B_H , B_R e B_E significam respectivamente bobina de homogeneização, de reação e de extração; a é o ponto de confluência do carregador com o reativo e b é o ponto de confluência destes dois com o solvente orgânico; CS é a câmara de separação; E é o descarte para o esgoto, D é o detector e L_1 representa o comprimento de tubo entre a parte superior da câmara de separação e o detector.

A amostra "A" injetada no fluxo aquoso carregador C é bombeada a uma vazão Q_2 e recebe por confluência, a uma vazão Q_3 , no ponto "a", os reagentes necessários a formação da espécie química a ser detectada, a qual se forma ao longo do percurso da bobina da reação B_R . Por confluência no ponto "b" ocorre a adição do solvente orgânico, que está sendo bombeado a uma vazão Q_4 , o qual, ao longo do percurso da bobina de extração B_E irá extrair a espécie química a ser detectada e que se encontra na fase aquosa. Ao chegar à câmara de separação, o sistema heterogêneo formado pelas duas fases imiscíveis encontra uma descompressão em virtude do volume maior da câmara com relação aos tubos. Após um certo tempo é atingido um estado de equilíbrio caracterizado pela nítida separação dos dois líquidos, por diferença de densidades. O solvente orgânico, mais leve do que a água, é aspirado pela parte superior da câmara de separação e conduzido através do detector D, a uma vazão Q_1 menor do que Q_4 , para evitar a possibilidade de que gotas de fase aquosa sejam aspiradas junto com a fase orgânica indo ocasionar distúrbio no sinal a ser detectado. A solução aquosa mais pesada com relação ao solvente orgânico, é descartada, pela parte inferior da câmara de separação em E, para o esgoto.

Num sistema como esse, três parâmetros merecem especial destaque:

- a) A dispersão da amostra no sistema;
- b) A relação de fluxos entre a fase aquosa e a fase orgânica;
- c) O tempo de limpeza, do inglês "wash time", da câmara de separação.

A dispersão da amostra no sistema descrito é a composição da

dispersão na fase aquosa e da dispersão na fase orgânica considerando-se que a eficiência de extração seja 100%. Em qualquer caso, o efeito da dispersão pode ser minimizado pela introdução de grandes volumes da amostra, pelo menor comprimento da linha entre a parte superior da câmara de separação e a cubeta do detector, e principalmente pela redução do volume morto da câmara de separação.

A introdução de grandes volumes de amostra é limitada pelo tempo de amostragem, o qual pode ser significativamente grande comparado com os demais tempos, reduzindo a taxa de determinação (REIS, 1978).

Uma elevada relação de fluxos significa que num dado instante, um volume muito menor do sistema está ocupado por fase orgânica, com relação àquele ocupado pela fase aquosa, reduzindo dessa forma a dispersão da espécie química na fase orgânica. O aumento da relação de fluxo de fase aquosa com relação à orgânica pode ser conseguido de duas formas: pelo aumento do fluxo da fase aquosa, o que é limitado pelo aumento da impedância hidrodinâmica do sistema para fluxos acima de $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; e pelo decréscimo do fluxo da fase orgânica que por sua vez está implicada com duas sérias consequências: a dificuldade de separação das duas fases na câmara de separação e a pequena vazão da fase orgânica na passagem pela cubeta de fluxo, determinando uma baixa velocidade analítica e deformação no pico obtido, devido ao maior tempo de limpeza.

O volume orgânico morto na câmara de separação, definido como o volume ocupado pelo solvente orgânico nesta mesma câmara, é o maior contribuinte para a dispersão da espécie química na fase orgânica. Esse volume morto é função do volume interno da câmara e da relação de fluxos das

fases aquosa e orgânica. Para minimizar esse efeito de dispersão aqui considerado, seria desejável o menor volume morto possível, mas o dimensionamento da câmara de separação está intrinsecamente comprometido com a eficiência de separação, devendo o volume interno da câmara ser suficiente para propiciar o efeito de descompressão do sistema, possibilitando a que o estado de equilíbrio dinâmico seja alcançado pelos fluxos dos líquidos imiscíveis.

Para se estudar o tempo de limpeza da câmara de separação podemos considerar um modelo como o da figura 4.

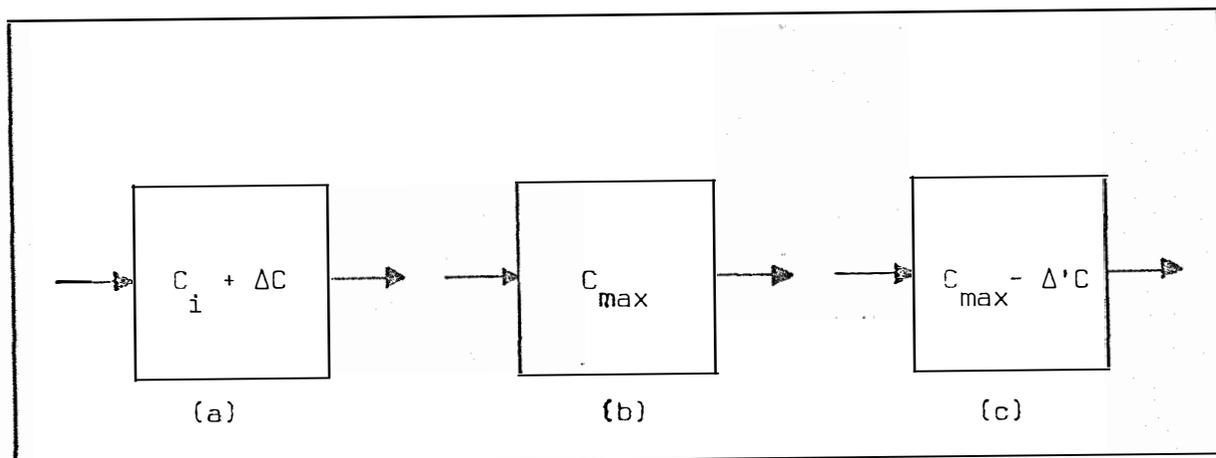


FIGURA 4. Modelo da variação com o tempo, da concentração de uma espécie química no interior de um elemento de volume interposto num sistema de fluxo contínuo. (a) caracteriza um dado instante em que a uma concentração inicial C_i do elemento de volume, foi somado um incremento ΔC ; (b) caracteriza o instante em que a concentração no interior do elemento de volume atinge um valor máximo ... C_{max} ; e (c) representa um instante em que a concentração máxima no interior do elemento de volume está decrescida de um valor $\Delta'C$.

Esse modelo aplica-se com mais exatidão quando o elemento de volume é a própria cubeta do detector, entretanto a sua aproximação para a câmara de separação pode ser feita, considerando-se que os dois líquidos são totalmente imiscíveis e que o coeficiente de distribuição "D" seja grande, o que na maioria dos casos pode ser considerado como uma hipótese bem razoável.

A variação da concentração no interior do elemento de volume pode ser bem visualizada, considerando-se como elemento de volume a cubeta de fluxo do detector, pela análise do pico de resposta desse detector à passagem de uma espécie química colorida dispersa no seio de um fluxo carregador, como se mostra na figura 5.

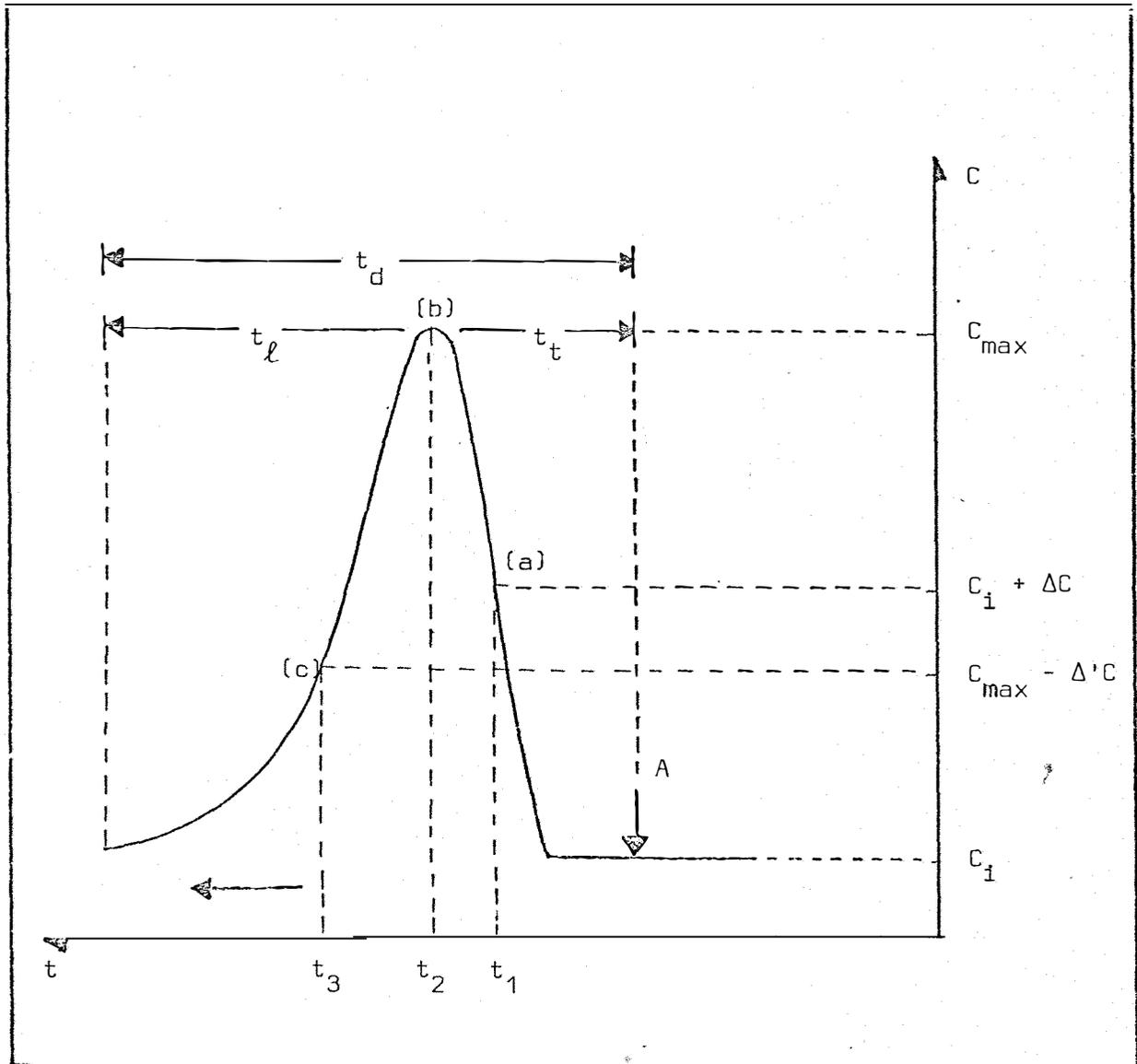


FIGURA 5. Variação da concentração com o tempo, no interior de um elemento de volume interposto num sistema de fluxo contínuo. " t_l " significa o tempo de limpeza, " t_t " o tempo de transporte e " t_d " o tempo de detecção. (a), (b), (c) correspondem às situações descritas na figura 4. O ponto b caracteriza-se por apresentar o máximo valor da concentração C , onde $dC/dt = 0$.

O processo de limpeza será considerado como aquele em que, após a concentração no interior do elemento de volume ter passado por um valor máximo, deverá decrescer até um valor muito próximo da concentração inicial. Assim, o processo de limpeza começará verdadeiramente no instante "t" dado por $dC/dt = 0$, e será dado por terminado quando o valor final de C for muito próximo daquele valor inicial C_i .

Seja "m" a massa da espécie química em transito pelo elemento de volume num dado instante após o início do processo de limpeza. E,

$$\Delta m = m - m_0$$

onde m é o incremento de massa (massa carregada pelo fluxo) e m_0 a massa da espécie química no interior deste elemento de volume, quando iniciado o processo de limpeza.

$$\text{Se } m_0 > m \rightarrow \Delta m < 0 \text{ e}$$

$$\Delta C = \frac{-\Delta m}{V_0},$$

onde V_0 é o volume do elemento (câmara ou cubeta). Se a vazão Q é dada por

$$Q = \frac{V_x}{t}, \text{ com } V_x \text{ sendo o volume de carregador bombeado no}$$

tempo t, então

$$\Delta V_x = Q \cdot \Delta t.$$

No início do processo de limpeza, quando o pico começa a descer:

$$C = \frac{\Delta m}{\Delta V_x} = \frac{\Delta m}{Q \cdot \Delta t} \quad \therefore \Delta m = C \cdot Q \cdot \Delta t$$

mas,

$$\Delta C = - \frac{\Delta m}{V_o} = - \frac{CQ\Delta t}{V_o} \quad \therefore \frac{\Delta C}{\Delta t} = - \frac{CQ}{V_o}$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt} = - \frac{CQ}{V_o} \quad \therefore \frac{dC}{C} = \frac{-Qdt}{V_o} \quad \therefore$$

$$\int_{C_{\max}}^C \frac{dC}{C} = - \frac{Q}{V_o} \int_0^t dt \quad \therefore$$

$$\ln \frac{C}{C_{\max}} = - \frac{Q}{V_o} t \quad \text{ou} \quad \ln \frac{C_{\max}}{C} = \frac{Q}{V_o} t$$

$$t = \frac{V_o}{Q} \cdot \ln \frac{C_{\max}}{C} \quad \text{eq. 1}$$

Podendo-se considerar esta, portanto, a equação que dá o tempo de limpeza do elemento de volume em função da vazão do carregador através deste elemento, e do seu próprio volume.

Assim, por exemplo, pode-se calcular o tempo de limpeza para que a concentração no interior do elemento de volume seja igual a 1% do valor da concentração máxima, isto é

$$\frac{C_{\max}}{C} = 100 ,$$

o que dá um valor de C muito próximo do valor da concentração C_1 antes do início do processo de passagem da espécie química através do elemento de volume, ou seja no início da subida do pico. Desta forma,

$$t_{(1\%)} = \frac{V_0}{Q} \cdot \ln 100 \quad .'$$

$$t_{(1\%)} = 4,6 \frac{V_0}{Q} \quad \text{eq. 2}$$

Num sistema de extração com solventes por injeção em fluxo contínuo, como o mostrado no diagrama da figura 3, a vazão Q_4 do solvente é menor do que a vazão Q_2 da amostra, uma vez que é desejável uma concentração através da relação de fluxos (fase aquosa/fase orgânica) Q_2/Q_4 . A vazão Q_1 é menor do que Q_4 , para evitar que parte da fase aquosa alcance o espectrofotômetro, pela equação 2, resultando em tempos de limpeza muito grandes, diminuindo consideravelmente a velocidade analítica. Por outro lado, o efeito de dispersão da amostra, já anteriormente comentado, torna necessário o uso de grandes volumes de amostra, que por sua vez aumenta o tempo de amostragem, influenciando negativamente na velocidade analítica do processo.

Para contornar alguns dos inconvenientes apresentados pelo sistema de extração com solventes por injeção em fluxo contínuo descrito na figura 3, pretende-se utilizar um outro princípio de determinação automatizada. Tal princípio baseia-se na utilização de um sistema mixto composto por fluxo contínuo segmentado por ar e fluxo contínuo não segmentado. Um diagrama deste sistema é proposto na figura 6, sendo que as vazões dos tubos foram escolhidos levando-se em conta o exposto no parágrafo anterior.

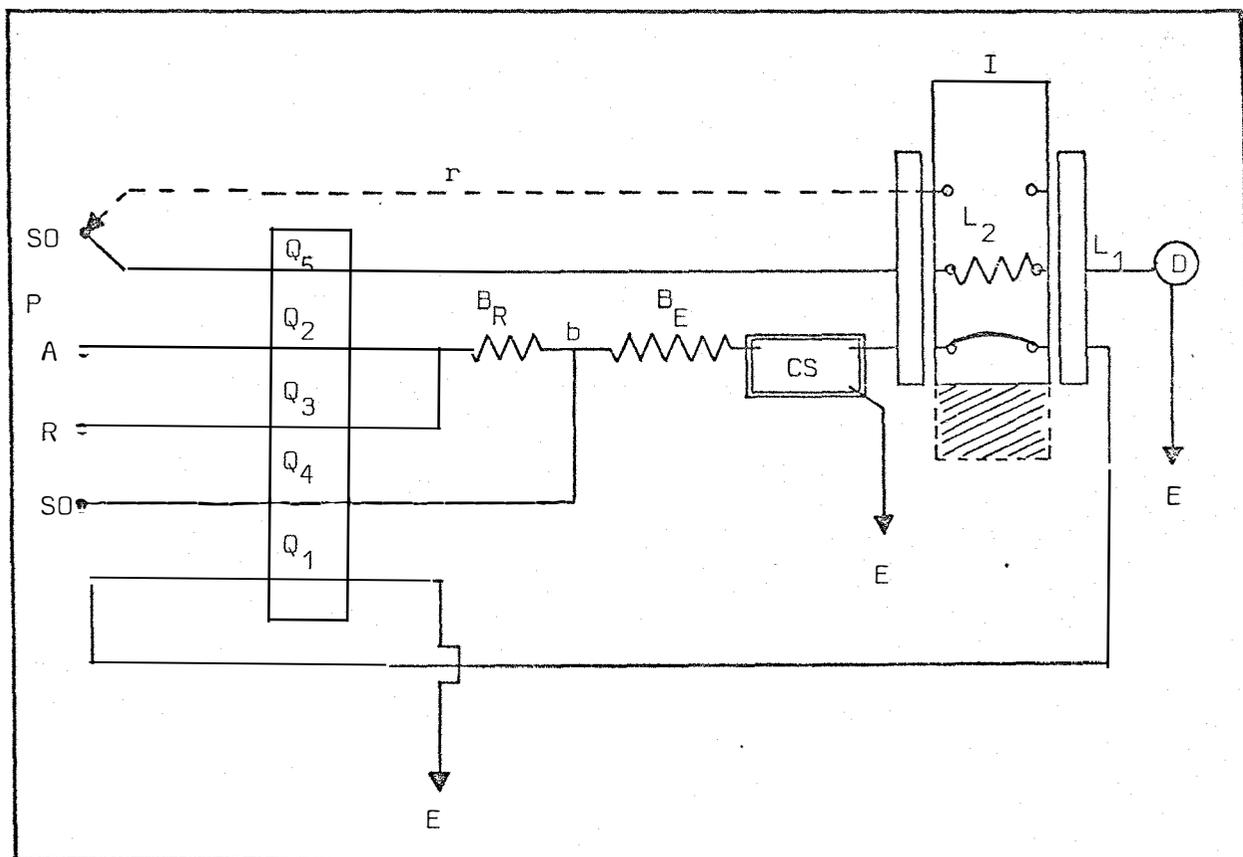


FIGURA 6. Sistema de análise por extração com solventes mixto de fluxo contínuo segmentado e não segmentado. "A" representa o fluido carregador que no caso é a própria amostra; "I" é o comutador que injeta um volume definido do solvente orgânico contendo a espécie química extraída, num outro fluxo do mesmo solvente orgânico, r é o tubo de retorno do solvente orgânico para o recipiente que o contém, quando não está passando amostra pelo detector; L_2 é o "loop" da amostra a ser injetada. Os demais símbolos que aparecem, estão definidos na figura 3. $Q_1 = 0,7$ ml/min., $Q_2 = 7,2$ ml/min., $Q_3 = 0,4$ ml/min, $Q_4 = 0,84$ ml/min. e $Q_5 = 3,2$ ml/min.

No sistema em apreço, a amostra é aspirada em A com uma vazão Q_2 e conflui no ponto "a" com os reagentes, necessários à formação da espécie química a ser detectada, os quais são bombeados a uma vazão Q_3 . O valor de Q_3 deve ser muito pequeno com relação a Q_2 , para evitar-se diluição desnecessária da amostra. O comprimento da bobina de reação B_r deve ser ajustado de acordo com a cinética da reação. No ponto "b", a solução da amostra reagida recebe o solvente orgânico, o qual está sendo bombeado a uma vazão Q_4 , de sorte que a relação Q_2/Q_4 representa o fator de preconcentração quando a eficiência de extração for de 100%. Em B_e , a exemplo da figura 3, ocorre a extração da espécie química formada na fase aquosa, pelo solvente orgânico. O processo de separação das duas fases ocorre na câmara de separação "C.S." da mesma forma já descrita anteriormente, com a condição de que a aspiração da fase orgânica em "C.S." apresenta uma vazão Q_1 menor do que a vazão Q_4 (de entrada de solvente orgânico no sistema) para assegurar a não presença de eventuais bolhas de fase aquosa. O segmento de tubo " L_2 " é então preenchido, através do fluxo de aspiração Q_1 , com o solvente orgânico que contém a espécie química extraída. Em seguida, com o movimento de comutação do injetor I, o solvente orgânico contido no tubo " L_2 " é injetado no seio do fluxo de solvente orgânico que não participou do processo analítico deslocando-se para o detector com uma vazão Q_5 que pode ter um valor suficientemente alto para que o tempo de limpeza calculado pela equação 2 seja convenientemente menor. Uma certa dispersão do solvente orgânico que contém a espécie química a ser detectada, ocorre no seio do solvente orgânico que não participou do processo analítico, durante o percurso até o detector. Entretanto, pode-se controlar este evento indesejável aumentando-se o comprimento de L_2 .

Durante a aspiração de uma amostra e o seu processamento analítico o sistema comporta-se como um sistema de injeção em fluxo contínuo - não segmentado onde o volume de amostra é considerado infinito.

Entre a aspiração de amostras ocorre a aspiração de ar que se interpõe entre as fronteiras de duas amostras consecutivas evitando a contaminação entre amostras e diminuindo o tempo de limpeza do sistema como um todo, caracterizando assim um sistema de análise por fluxo contínuo segmentado.

Os elementos até aqui considerados, servirão de base para a definição do protótipo do sistema de análise que se pretende desenvolver.

6. MATERIAL E MÉTODO

6.1. Instrumentos e acessórios

- Espectrofotômetro Beckman, modelo 25, equipado com uma cubeta de fluxo Hellma, modelo 178, passo ótico 10 mm, volume 80 μ l.
- Registrador Beckman, modelo 24-25 ACC.
- Bomba peristáltica Technicon modelo AAI.
- Cronômetro.
- Injetores de amostras do tipo proporcional, construídos em acrílico ou nylon.
- Balança analítica.
- Peças em vidro tipo T A 2 fabricadas pela Technicon (figura 9).
- Câmaras de separação de fases, feitas em acrílico ou nylon, mostradas nas figuras 8 e 10.
- Junções de vidro e acrílico para confluências.

- Tubos de "Tygon" e Solvaflex", de diferentes diâmetros internos, para obtenção de várias intensidades de fluxos.
- Tubos de polietileno de diâmetro interno de 0,10 cm para a construção do sistema de fluxo.
- Vidrarias de uso comum em laboratórios de química analítica.

6.2. Reagentes: Todos os produtos utilizados foram pró-análise e água destilada-desmineralizada, foi sempre utilizada.

- Tiocianato de potássio.
- Cloreto estanhoso di-hidratado.
- Cloreto férrico hexa-hidratado.
- Trióxido de molibdênio.
- Álcool isoamílico.
- Tetracloreto de carbono.
- Metil isobutil cetona.
- Ácido clorídrico.

6.3. Soluções

Ácido clorídrico 1,44 M contendo 22 ppm de ferro trivalente

- Em um balão volumétrico de 1000 ml contendo aproximadamente 300 ml de água destilada foram adicionados 122 ml de ácido clorídrico concentrado. Em se

guida adicionou-se 0,1065 g de cloreto férrico hexa-hidratado e completou-se o volume para 1000 ml.

Tiocianato de potássio e cloreto estanhoso di-hidratado a 10% - Pesou-se 10 g de tiocianato de potássio e dissolveram-se em 50 ml de água destilada. Pesaram-se 10 g de cloreto estanhoso di-hidratado e dissolveram-se em 10 ml de ácido clorídrico 1 + 1 completando-se o volume para 50 ml com água destilada. Em seguida as duas soluções foram misturadas na proporção 1:1 e filtradas. Essa solução foi preparada diariamente.

Solução estoque de 1000 ppm de molibdênio - Dissolveram-se 1,500 g de trióxido de molibdênio puro, em 50 ml de hidróxido de sódio 1 M; em seguida diluiu-se a cerca de 800 ml com água desmineralizada, acidulou-se ligeiramente com 100 ml de ácido clorídrico 1 M e completou-se o volume para 1000 ml.

Solução 1 + 1 de álcool isoamílico e tetracloreto de carbono - Misturou-se iguais volumes de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico.

Padrões - Foram transferidos com pipeta volumétrica 5 ml da solução estoque de molibdênio para um balão volumétrico de 500 ml e o volume completado com solução de ácido clorídrico 1,44 M contendo 22 ppm de ferro trivalente. Esta solução contém 10 microgramas de molibdênio por ml. Os padrões de 0,025 ppm e 0,050 ppm foram preparadas pipetando-se respectivamente 0,5 ml e 1,0 ml desta solução para balões de 200 ml, completando-se o volume com solução de ácido clorídrico 1,44 M contendo ferro. Os padrões de 0,100 ppm; 0,200 ppm; 0,400 ppm foram preparados pipetando-se 1, 2, 4, ... ml da solução contendo 10 microgramas de molibdênio por ml, para balões de

100 ml e o volume completado com a solução de ácido clorídrico 1,44 M con
tendo 22 ppm de ferro.

6.4. Amostras

Os extratos foram obtidos a partir de incineração a 550⁰C por 6 horas, de 5 gramas de matéria seca, sendo as cinzas dissolvidas com 10 ml de ácido clorídrico 6,5 M contendo 0,5 g de FeCl₃.6H₂O por litro e diluídas com 10 ml de água destilada.

6.5. Procedimento

6.5.1. Geral

Monta-se o sistema proposto na figura 6 e espera-se dez minutos para estabilização dos fluxos. Seleciona-se o comprimento de onda de 470 nm no espectrofotômetro. No local de aspiração de amostras coloca-se o padrão branco, havendo durante esta operação a introdução de uma bolha de ar no sistema, a qual servirá como traçadora para indicar a chegada do res
pectivo padrão na câmara de separação, o que acontece após aproximadamente cinquenta segundos. Em seguida, com o injetor na posição de enchimento do "loop" da amostra, espera-se de 30 a 50 segundos para certificar-se de que o referido "loop" esteja totalmente preenchido com o solvente orgânico pro
veniente da câmara de separação. Comuta-se o injetor para a posição de in
jeção, e o solvente orgânico que participou do processo de extração líquido-líquido é introduzido num fluxo de solvente orgânico da mesma natureza que se desloca em direção ao detector com uma intensidade de fluxo da ordem de 3 ml.min⁻¹. Repete-se a operação 3 ou 4 vezes, quer o branco apresente ab

sorção ou não. Procede-se da mesma forma para os demais padrões e para as amostras. Após 30 a 40 amostras, repete-se a medida dos padrões.

6.5.2. Medida da absorção do complexo formado, antes e depois da extração com solvente.

A medida da absorção do complexo formado após a extração com solvente, foi feita através do levantamento de uma curva padrão, utilizando-se uma série de padrões no sistema proposto na figura 6 e procedendo-se da forma descrita no ítem 6.4.1.. A medida da absorção do complexo formado, sem extração com solvente, foi feita eliminando-se do sistema proposto na figura 6 a confluência do solvente orgânico, de forma que o complexo colcrido formado era levado diretamente, em geometria de volume infinito, para o detector. Como no caso anterior, procedeu-se o levantamento de uma curva padrão utilizando-se os mesmos padrões.

6.5.3. Concentração dos reagentes

Para o estudo da concentração de tiocianato de potássio a ser empregada, utilizou-se o sistema da figura 6 aspirando-se continuamente um padrão de 0,5 ppm de molibdênio e variando-se a concentração desse sal, observando-se o efeito produzido na absorção do complexo formado e extraído. Para a definição da concentração do agente redutor, cloreto estanhoso, empregou-se o sistema da figura 6 utilizando-se concentrações crescentes desse reagente e observando a ação redutora em um padrão de 0,5 ppm de molibdênio contendo 100 ppm de ferro trivalente. A relação entre as intensidades dos fluxos da amostra e dos reagentes foi mantida em torno de 18.

6.5.4. Separação das fases aquosa e orgânica no sistema de fluxo contínuo.

Nos primeiros testes qualitativos com o sistema proposto, foi utilizado como solvente orgânico uma mistura 1 + 1 de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico, para o que foi feita uma inversão no elemento de separação visto que esta mistura é mais densa do que a água. Em seguida investigou-se a utilização de solventes orgânicos menos densos que a água, como o álcool butílico, metil isobutil cetona e álcool isoamílico. Para a introdução no sistema de análise, de solventes orgânicos que não podem ser normalmente bombeados, como o tetracloreto de carbono e metil isobutil cetona, utilizou-se um arranjo como o mostrado na figura 7.

Em vista dos resultados obtidos, o álcool isoamílico foi selecionado para a definição do elemento de separação e projeto de um sistema de análise mais eficiente. O estudo da separação de fases aquosa e orgânica neste sistema, teve por finalidade construção de uma câmara de separação adequada. Um diagrama como o da figura 3, da forma como foi proposto por *BERGAMIN et alii (1978b)*, utilizava uma câmara com uma geometria semelhante a um funil de separação invertido, (figura 8). Entretanto a separação das fases era pouco eficiente para maiores relações de fases bem como o volume morto era crítico. No presente trabalho, para um diagrama como o da figura 6, utilizou-se inicialmente como elemento de separação uma peça de vidro em "T" invertido, utilizada no aparelho autoanalisador da Technicon, tipo T A 2 mostrada na figura 9. Em virtude dos resultados obtidos foi estudado a ligação em série de duas peças idênticas à referida acima.

Por último estudou-se o comportamento de elementos de separa

ção com formas semelhantes ao esquematizado na figura 10, cuja geometria foi inspirada nos resultados obtidos com os experimentos anteriores. Tais dispositivos foram construídos no laboratório de química analítica do CENA, em acrílico ou nylon.

6.5.5. O volume de amostra

O termo volume de amostra é aqui empregado para designar o volume compreendido no interior do "loop" L_2 , figura 6, o qual é preenchido com o solvente orgânico que contém a espécie química extraída no módulo de análise. Vale lembrar que, no sistema proposto, a amostra propriamente dita ou seja, o extrato vegetal, é aspirado continuamente para o sistema, em geometria de volume infinito.

Para a definição do comprimento do "loop" L_2 , montou-se o sistema da figura 6, utilizando-se um padrão de 0,8 ppm de molibdênio e registrando-se as leituras, com três repetições. Comprimentos de 15, 30, 45 e 60 cm para o referido "loop" da amostra (L_2) foram testados.

6.5.6. Determinação do comprimento da bobina de reação " B_R ".

Para o estudo do comprimento da bobina de reação B_R , da figura 6, montou-se o sistema e traçou-se curvas de calibração com os padrões de 0,0; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de molibdênio variando-se o comprimento de B_R com os valores de 10, 20, 40 e 60 cm. Os demais parâmetros do sistema foram mantidos constantes.

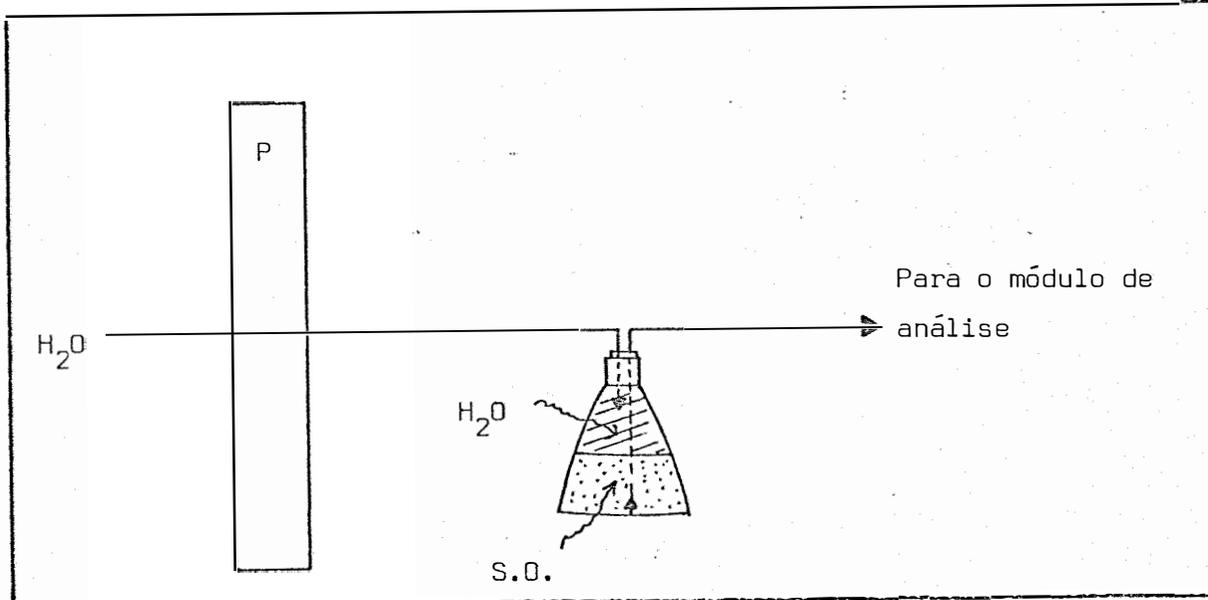


FIGURA 7. Arranjo experimental utilizado para a introdução no sistema de análise, de solventes orgânicos, que não podem ser normalmente bombeados. P é a bomba peristáltica. S.O. é o solvente orgânico imiscível com a água. Os demais constituintes estão explicitos na própria figura.

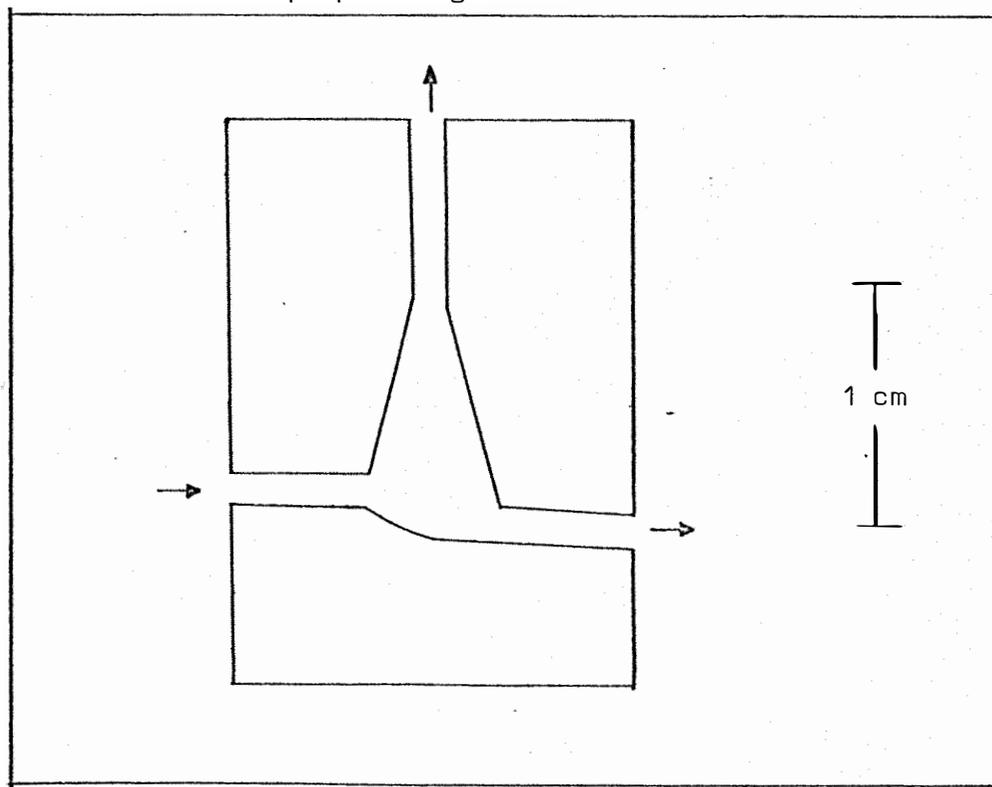


FIGURA 8. Câmara de separação utilizada no sistema de fluxo indicado na figura 3 (extraído de BERGAMIN *et alii*, 1978b).

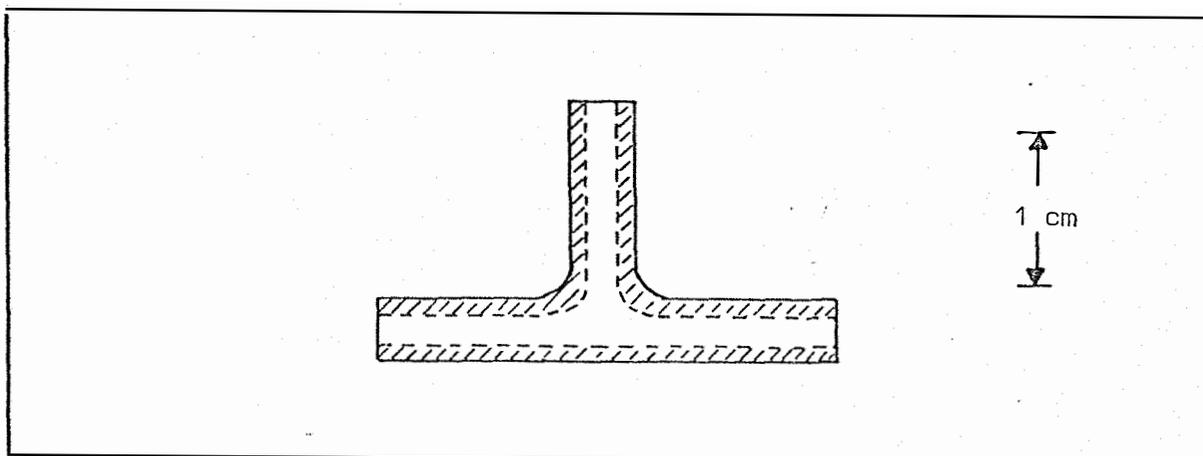


FIGURA 9. Peça de vidro fabricada pela Technicon, de referência T A ", utilizada como separador de fases.

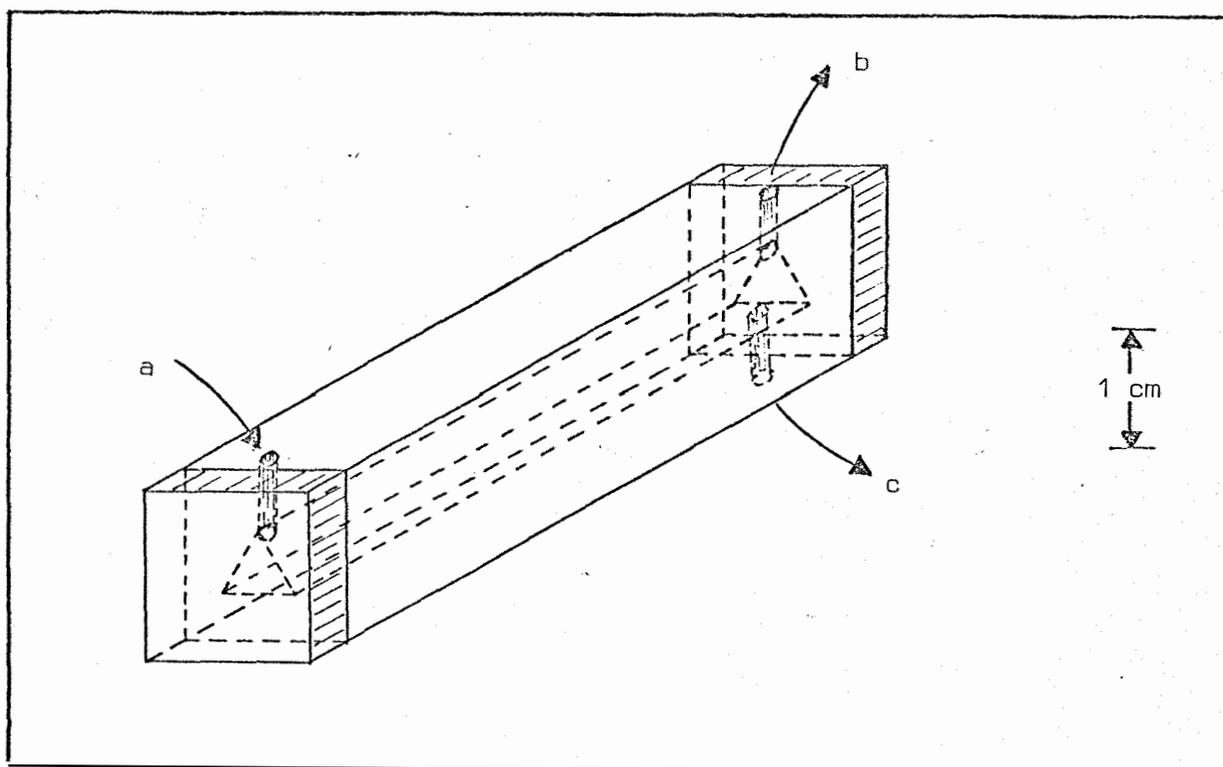


FIGURA 10. Câmara de separação utilizada para a separação de solventes orgânicos menos densos do que a água. a é o ponto de entrada da mistura de fases; b é o ponto de aspiração do solvente e c é o ponto de saída da fase aquosa e do excesso de solvente.

6.5.7. Determinação do comprimento da bobina de extração " B_E ".

Para o estudo da bobina de extração B_E , figura 6, montou-se o sistema anterior, aspirou-se continuamente um padrão de 0,5 ppm de molibdênio, variou-se o comprimento de B_E com os valores de 150, 225, 265, 340, 375 e 400 cm e registrou-se os respectivos valores de absorbância. Os demais parâmetros permaneceram constantes.

6.5.8. Determinação dos parâmetros de tempo do sistema.

De acordo com os resultados obtidos nos experimentos anteriores e apresentados no próximo capítulo, construiu-se o sistema mostrado na figura 14. Em seguida mediu-se o tempo de transporte de uma amostra desde o local da aspiração até a câmara de separação, os tempos de enchimento do "loop" L_2 , já referido, e traçou-se em alta velocidade picos relativos as absorções dos padrões de 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de molibdênio em função do tempo. Em seguida procedeu-se os cálculos referentes a velocidades analíticas e consumos de reagentes.

6.5.9. Efeito da acidez dos padrões sobre a sensibilidade.

Cinco séries de padrões de molibdênio, contendo 0,0; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 ppm foram analisadas empregando o sistema de fluxo mostrado na figura 14, sendo que em cada série desses padrões, a concentração de ácido clorídrico variou de 0,6 M a 2,8 M. A concentração de ferro trivalente em cada série foi mantida em torno de 22 ppm.

6.5.10. Efeito da concentração de Ferro(III) sobre a sensibilidade

Utilizando-se o sistema da figura 14 foram analisadas cinco séries de padrões de molibdênio, contendo 0,0; 0,1; 0,2 e 0,4 ppm, sendo que em cada série a concentração de Ferro(III) variou de 0,0 a 50,0 ppm. A concentração de ácido clorídrico em todos os padrões foi mantida em torno de 1,44 M, em vista dos resultados obtidos com os experimentos anteriores.

6.5.11. Efeito das interferências dos íons cobre e cobalto sobre o método.

Para o estudo da interferência do íon cobre sobre o método em apreço, foram analisadas quatro séries de padrões de molibdênio contendo 0,0; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm, sendo que em cada série desses padrões a concentração de cobre variou de 0,0 a 10,0 ppm.

Para o estudo da interferência do íon cobalto sobre o método, foram analisadas quatro séries de padrões de molibdênio contendo 0,0; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm deste elemento, sendo que em cada série destes padrões a concentração de cobalto variou de 0,0 a 2,0 ppm. Tanto neste caso como no anterior foi utilizado o diagrama de fluxo mostrado na figura 14.

6.6. Comparação entre métodos.

A partir de material vegetal [*Vigna sinensis* (Endl.)] preparou-se extratos correspondentes a 12 amostras. Para garantir-se que os resultados obtidos independiam de eventuais diferenças entre amostras, os doze extratos correspondentes foram misturados e filtrados resultando num vo

lume aproximado de 240 ml. Deste volume foram retiradas alíquotas de 20 ml e analisadas por três diferentes metodologias: a) colorimetria; b) espectrofotometria de absorção atômica e c) sistema de fluxo contínuo, pelo método em apreço. Neste caso, as alíquotas de 20 ml foram diluídas com 25 ml de água com o objetivo de obter-se volume de amostra suficiente, bem como a acidez mais adequada de 1,44 M em ácido clorídrico, de acordo com os experimentos anteriores.

6.7. Características analíticas

6.7.1. Testes de recuperação em molibdênio em digeridos de plantas.

Transferiu-se com micropipeta 50 microlitros de uma solução estoque contendo 100 microgramas de Mo por ml, para balões volumétricos de 50 ml e os respectivos volumes completados com amostras selecionadas. Em seguida, utilizando-se o sistema proposto na figura 14, analisou-se as amostras e aquelas obtidas a partir da adição controlada de molibdênio. Os extratos correspondentes a essas amostras foram obtidos de maneira semelhante àquela descrita no item 6.4., sem, evidentemente, misturar-se os extratos.

6.7.2. Precisão do método proposto.

Uma série de amostras de material vegetal, processadas de acordo com o descrito em 6.4., foi analisada pelo método em apreço utilizando-se o sistema esquematizado no diagrama da figura 14, com 5 repetições. A precisão foi avaliada em termos de desvio padrão.

7. RESULTADOS

Os dados da tabela 3 foram obtidos de acordo com o experimento descrito em 6.5.2.. O fator de preconcentração é dado pela relação entre o valor da absorbância do complexo na fase orgânica (após a extração) e na fase aquosa (antes da extração), sendo que o valor médio encontrado foi de $5,63 \pm 0,09$ quando foi usado um sistema de fluxo com configuração semelhante à da figura 6.

TABELA 3. Absorbância do complexo formado, com ou sem a sua extração com álcool isoamílico.

Amostra Padrão (ppm)	Absorbância (A)		Fator de concentração
	sem extração	com extração	
0,0	-	0,006	-
0,2	0,020	0,114	5,7
0,4	0,039	0,220	5,6
0,8	0,076	0,431	5,7
1,2	0,117	0,645	5,5

Através do procedimento descrito em 6.5., verificou-se que a absorvância relativa a um padrão de 0,5 ppm de molibdênio apresentou-se constante, quando a concentração de tiocianato de potássio variou entre 2 e 40%. Da mesma forma, verificou-se que o uso de concentração de cloreto estanhoso no intervalo de 2 a 40% apresentou ação redutora igualmente constante sobre um padrão de 0,5 ppm de molibdênio contendo 100 ppm de Fe(III). A solução contendo estes dois sais foi utilizado durante períodos de até 5 horas de operação permanecendo estável e sem apresentar alterações nas medidas efetuadas.

Do uso da mistura 1:1 tetracloreto de carbono mais álcool isobutil cetona como solventes orgânicos no sistema proposto na figura 6, obtiveram-se entre outras as seguintes informações:

- a) a impossibilidade de bombeamento desses solventes, devido a sua ação solvente sobre os tubos de "tygon" e "solve flex", resultou na utilização de arranjos especiais, como o esquematizado na figura 7, os quais dificultam as condições de operação do sistema.
- b) a câmara de separação requer para sua construção materiais como o vidro ou nylon que são menos atacados por aqueles solventes. No caso do vidro, há o inconveniente da maior dificuldade em sua construção, e no caso do nylon, a falta de transparência limita as condições de operação por parte do pesquisador.
- c) o material para construção do dispositivo de comutação te

ve as mesmas limitações descritas no item anterior uma vez que aqueles solventes apresentaram forte ação solvente sobre o acrílico. O nylon foi o material que apresentu maior resistência, tendo sido utilizado por mais de 4 horas de operação sem apresentar sinais de desgaste.

A utilização do álcool isoamílico mostrou que este solvente poderia ser bombeado através de tubos de "solvaflex" sem apresentar problemas de desgaste desses tubos. Os testes efetuados mostraram que uma câmara de separação construída em acrílico também poderia ser utilizada com esse álcool, sem apresentar problemas, o mesmo tendo-se observado com relação ao material de construção do dispositivo comutador.

O uso do álcool butílico como solvente orgânico no sistema em apreço apresentou resultados semelhantes àqueles obtidos pelo uso do álcool isoamílico, mas devido àquele solvente apresentar maior solubilidade na água que este último, optou-se pela utilização do álcool isoamílico na definição dos principais fatores relativos ao sistema em estudo.

A câmara de separação apresentada por *BERGAMIN et alii* (1978b), reproduzida na figura 8, mostrou-se pouco eficiente quando se empregou relação de fase aquosa fase orgânica acima de 8, reduzindo significativamente o fator de concentração. Por outro lado, o tempo de limpeza referente a uma medida era dado pela soma dos tempos de limpeza da câmara de separação e da cubeta de fluxo (o que reduzia bastante a velocidade analítica), bem como, o volume morto de tal câmara exercia forte efeito de dispersão sobre as amostras injetadas no sistema.

Com o uso da peça mostrada na figura 8, foi possível realizar-se os testes com a mistura 1:1 de tetracloreto de carbono mais álcool isoamílico e com o solvente orgânico metil isobutil cetona. No primeiro caso, solvente mais denso do que água, a saída para o detector foi feita colocando a peça em forma de T na sua posição normal. Devido às dificuldades operacionais advindas do uso desses solventes optou-se pelo emprego dos alcoóis butílico e isoamílico, sendo que, destes dois o álcool isoamílico foi o escolhido para a definição do sistema.

Quando se usa um sistema como o mostrado na figura 8, verifica-se que o volume morto da câmara de separação não influi sobre a dispersão da amostra no sistema, uma vez que esta é aspirada em geometria de volume infinito. Considerando este fato, experimentou-se a utilização de duas câmaras de separação, idênticas a da figura 9, ligadas em série com o objetivo de aumentar a eficiência de separação possibilitando o uso de uma melhor relação de fases. Assim, observou-se que, na primeira câmara a maior parte da fase aquosa era descartada, enquanto na segunda câmara, com uma menor relação entre o volume ocupado pela fase aquosa e o volume ocupado pela fase orgânica, a separação entre estas duas fases foi mais eficiente. Entretanto, devido a inconvenientes relativos à construção do sistema, essa configuração foi preterida. Mesmo assim, as observações efetuadas inspiraram a idéia de utilizar-se uma única câmara de separação que tivesse a mesma função de duas ou mais câmaras ligadas em série, resultando na construção de elementos com geometria idêntica à da figura 10. Três desses elementos foram construídos, os quais diferiam apenas no comprimento e consequentemente no respectivo volume interno.

O quadro 2 contém as principais características das três câmaras estudadas, obtidas a partir de experimentos nos quais foi utilizado um sistema de fluxo como o da figura 6.

QUADRO 2. Características das três câmaras de separação investigadas.

	Comprimento (cm)	Área Secção Transv. (cm ²)	Limite da relação de fases (aq/org)	Tempo de limpeza (s)
Câmara A	2,50	0,156	12	13
Câmara B	5,00	0,156	20	25
Câmara C	10,00	0,156	>30	51

O cálculo do tempo de limpeza foi efetuado através da equação 2, considerando-se uma intensidade de fluxo através do sistema de 8,46 ml.min⁻¹. Estes valores concordaram com aqueles medidos experimentalmente.

Considerando os resultados mostrados no quadro 2, a câmara B foi utilizada nos demais experimentos cujos resultados serão dados em seguida. Aqueles mostrados nas figuras 11, 12 e 13, foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos respectivamente nos itens 6.5.5., 6.5.6. e 6.5.7.

O efeito dos comprimentos do "loop" da amostra e da bobina de reação é mostrado nas figuras 11 e 12.

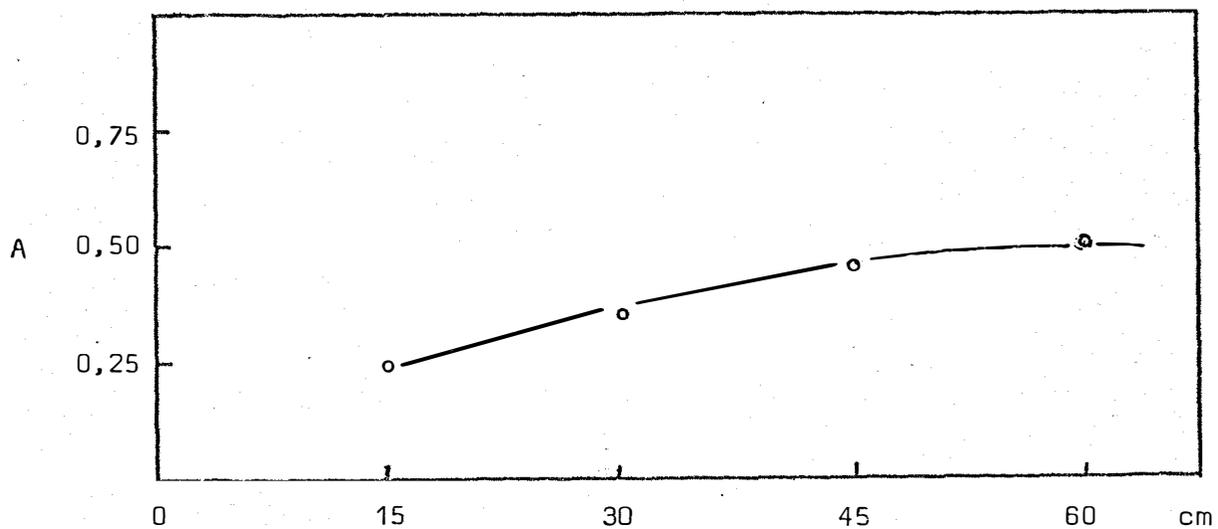


FIGURA 11. Efeito do comprimento do "loop" da amostra.

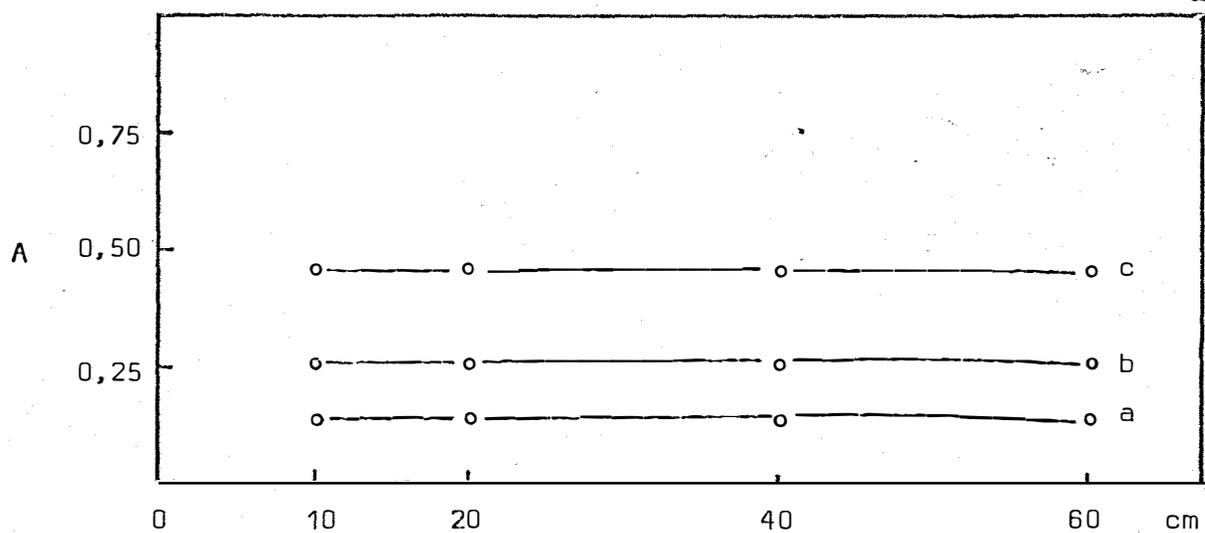


FIGURA 12. Efeito do comprimento da bobina de reação. a, b e c, correspondem, respectivamente, as concentrações de 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de molibdênio.

A curva apresentada na figura 13 mostra a influência do comprimento da bobina de extração, " B_E ", sobre a sensibilidade do método.

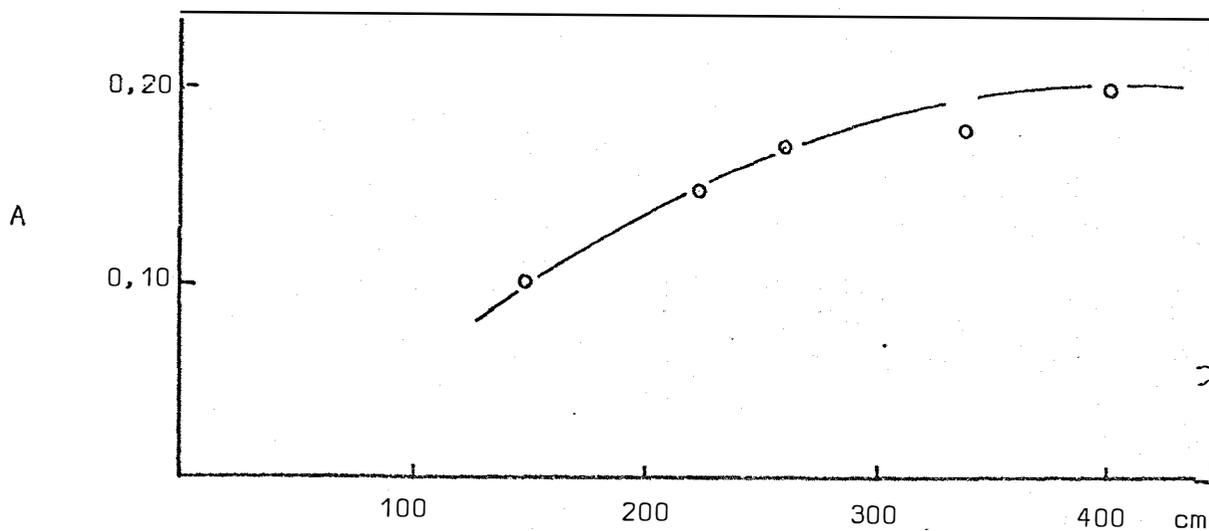


FIGURA 13. Efeito do comprimento da bobina de extração.

Através da interpretação dos dados apresentados no quadro 2 e nas figuras 11, 12 e 13, bem como das considerações teóricas sobre os efeitos das intensidades dos fluxos, dimensionou-se os parâmetros do sistema mostrado na figura 6, capítulo 5, o qual é apresentado na figura 14. Os demais experimentos descritos a partir de 6.5.8. foram executados empregando-se o sistema apresentado nesta figura.

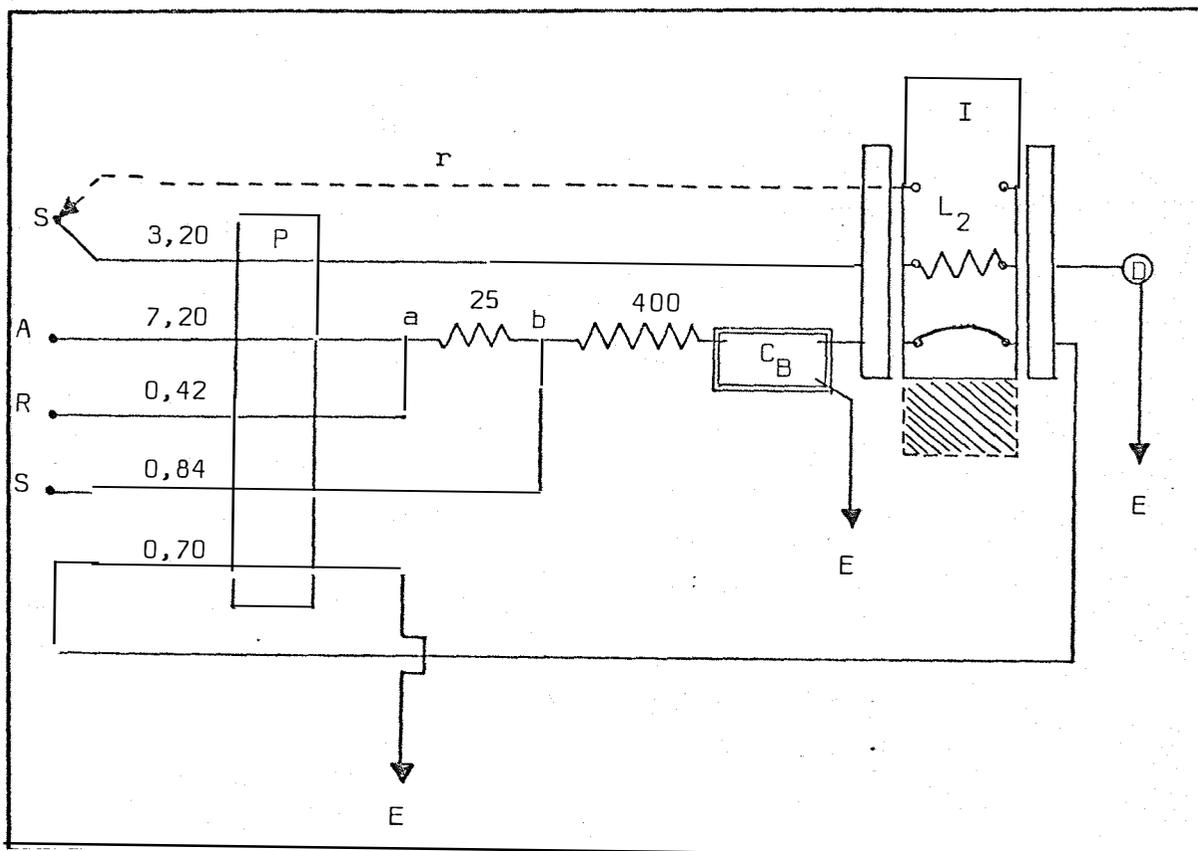
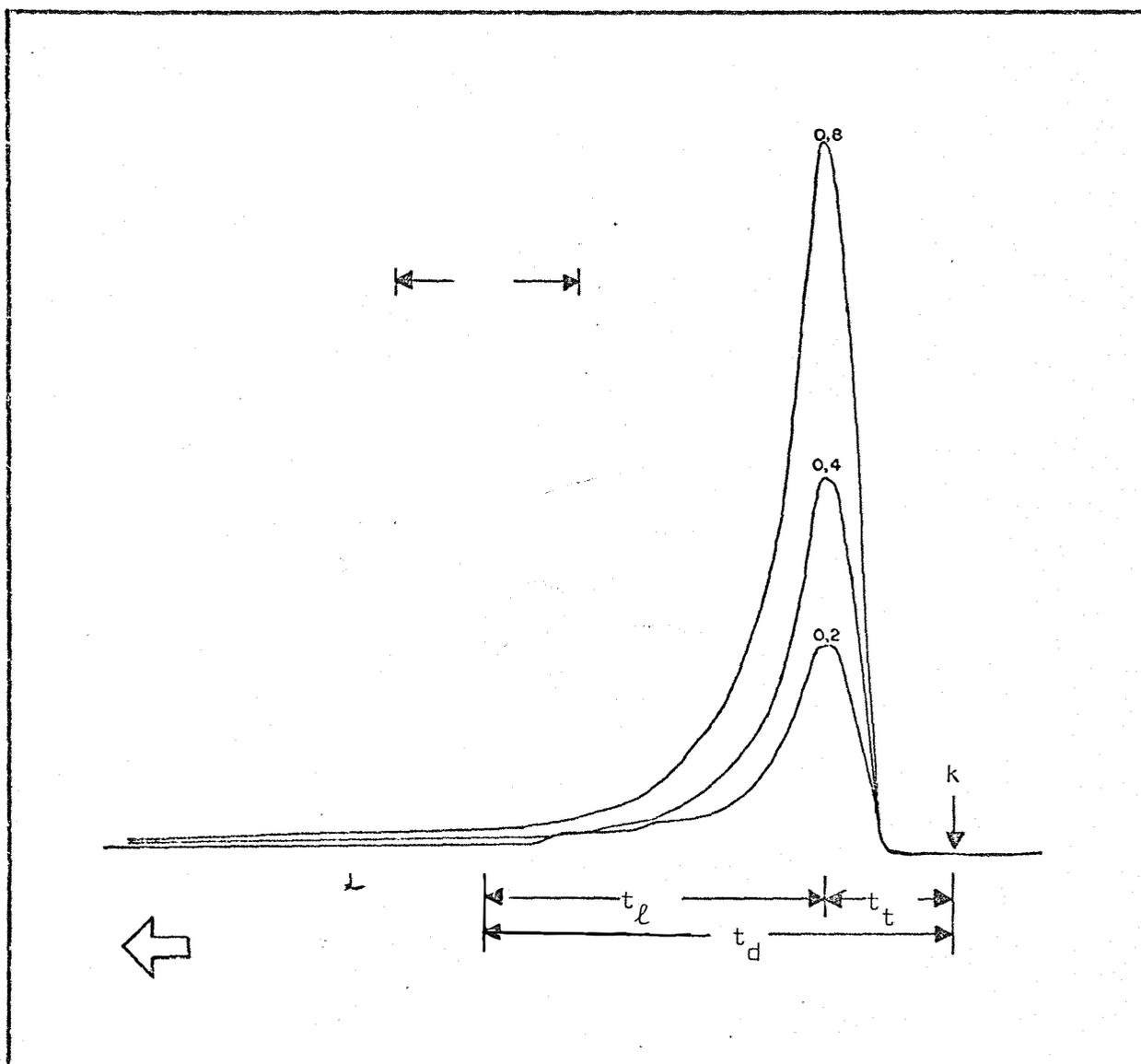


FIGURA 14. Diagrama do sistema de extração com solventes em fluxo contínuo projetado para a determinação de molibdênio. S representa o solvente orgânico álcool isoamílico, A representa a amostra ou extrato e R os reativos (solução a 10% de tiocianato de potássio e cloreto estanhoso). Os números sobre as linhas de fluxo são as respectivas intensidades em $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Os números sobre as bobinas são os comprimentos em cm. I é o comutador e L_2 é o "loop" da amostra, de comprimento variável. Na posição achurada, o solvente orgânico contendo a espécie química extraída é aspirado para L_2 e na posição esquematizada é injetado no fluxo

carregador que o transporta para o detector D. r é o tubo de retorno do solvente orgânico quando o comutador está na posição achuriada. c apenas dá passagem ao fluxo de solvente com a espécie extraída. C_B é a câmara de separação "B" do quadro 2. E significa o descarte para o esgoto e a e b são os pontos de confluência respectivamente dos reagentes e do solvente orgânico com a amostra.

De acordo com o procedimento descrito em 6.5.8., mediu-se o tempo de transporte de uma amostra aspirada no ponto A (fig. 14) até preencher a câmara de separação C_B obtendo-se 50 segundos. Mediu-se o tempo de enchimento do "loop" da amostra, L_2 , e encontrou-se 34 segundos sendo que para os cálculos posteriores este valor foi considerado como 40 segundos por medida de segurança. Pela análise dos picos desenhados na figura 15, obtém-se um tempo de 30 segundos decorridos a partir do instante em que acontece a comutação do injetor até o instante em que a concentração no interior da cubeta de fluxo volta a um valor muito próximo da concentração inicial. Desta forma, resulta um tempo total de 2 minutos para a análise de cada amostra introduzida no sistema, ou seja, uma velocidade analítica de 30 amostras por hora.



S

FIGURA 15. Absorção do complexo molibdênio-tiocianato em função do tempo, a contar do instante da comutação do injetor. a, b e c, correspondem, respectivamente às concentrações. 0,2; 0,4 e 0,8 correspondem a ppm de molibdênio. k é o instante de injeção da amostra, t_l é o tempo de limpeza = 21,6 s, t_t é o tempo de transporte = 8,4 s e t_d é o tempo de detecção = 30 s.

Conforme está esquematizado na figura 6, somente quando o comutador está na posição de levar a amostra para o detector é que há consumo real do solvente orgânico através do tubo de bombeamento Q_5 . De acordo com as figuras 14 e 15 esse tempo é de 30 segundos para cada amostra, de onde resulta um consumo parcial de 1,6 ml por amostra, uma vez que a vazão Q_5 é $3,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Verifica-se que há um consumo permanente de solvente orgânico, pois $Q_4 = 0,84 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, ou seja, 50 ml por hora o que corresponde a um consumo adicional de 1,67 ml de solvente por amostra. Somando-se este valor ao encontrado anteriormente conclui-se que o consumo de solvente orgânico por amostra é de 3,27 ml.

Quanto aos reagentes tiocianato de potássio e cloreto estanhoso, verifica-se pela figura 14 que há um consumo de $0,42 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ da solução 10% destes dois sais. Daí se obtém que para cada 100 amostras analisadas há um gasto de 8,4 gramas de cada um desses sais.

As famílias de curvas apresentadas nas figuras 16 e 17 foram traçadas a partir dos dados obtidos nos experimentos descritos respetivamente em 6.5.9. e 6.5.10..

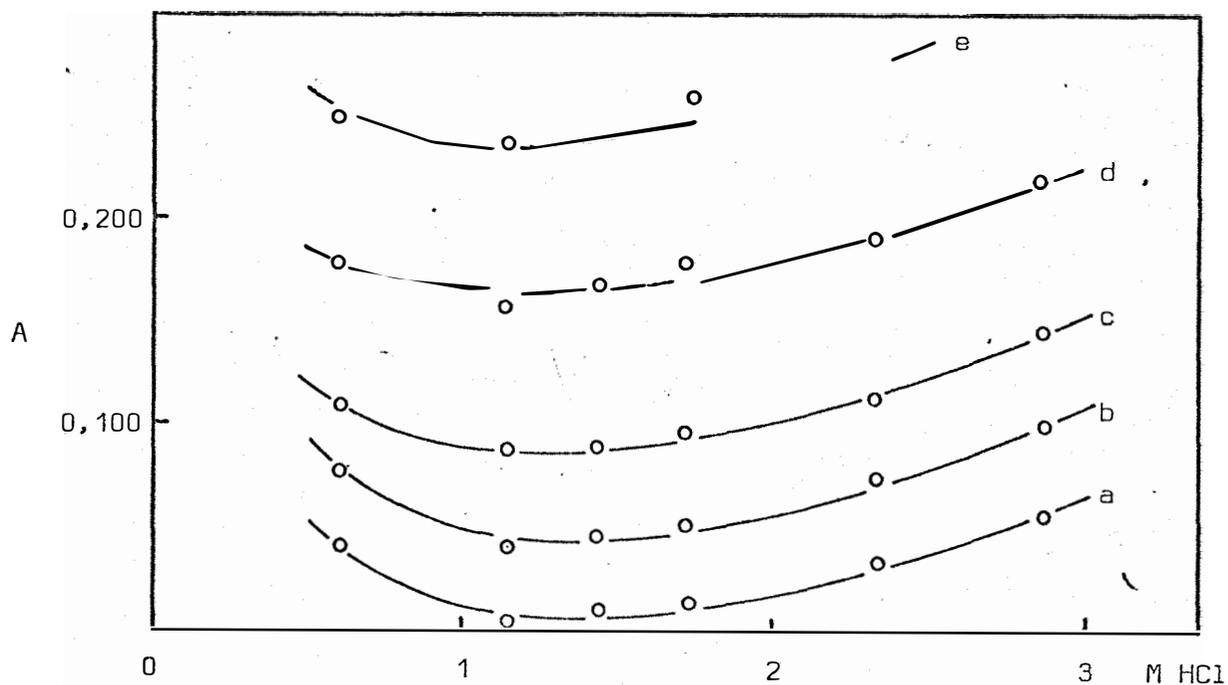


FIGURA 16. Efeito da acidez dos padrões. a, b, c, d e e, correspondem, respectivamente às concentrações de 0,0; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 ppm de molibdênio.

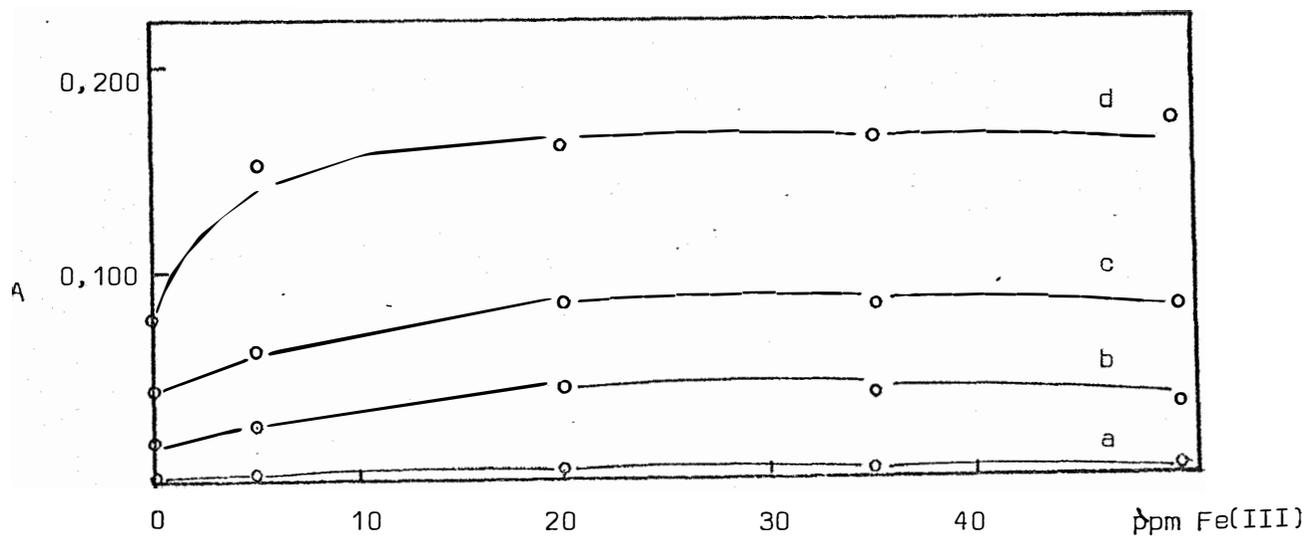


FIGURA 17. Efeito do concentração de Fe(III). a, b, c e d, correspondem, respectivamente, às concentrações de 0,0; 0,1; 0,2 e 0,4 ppm de molibdênio.

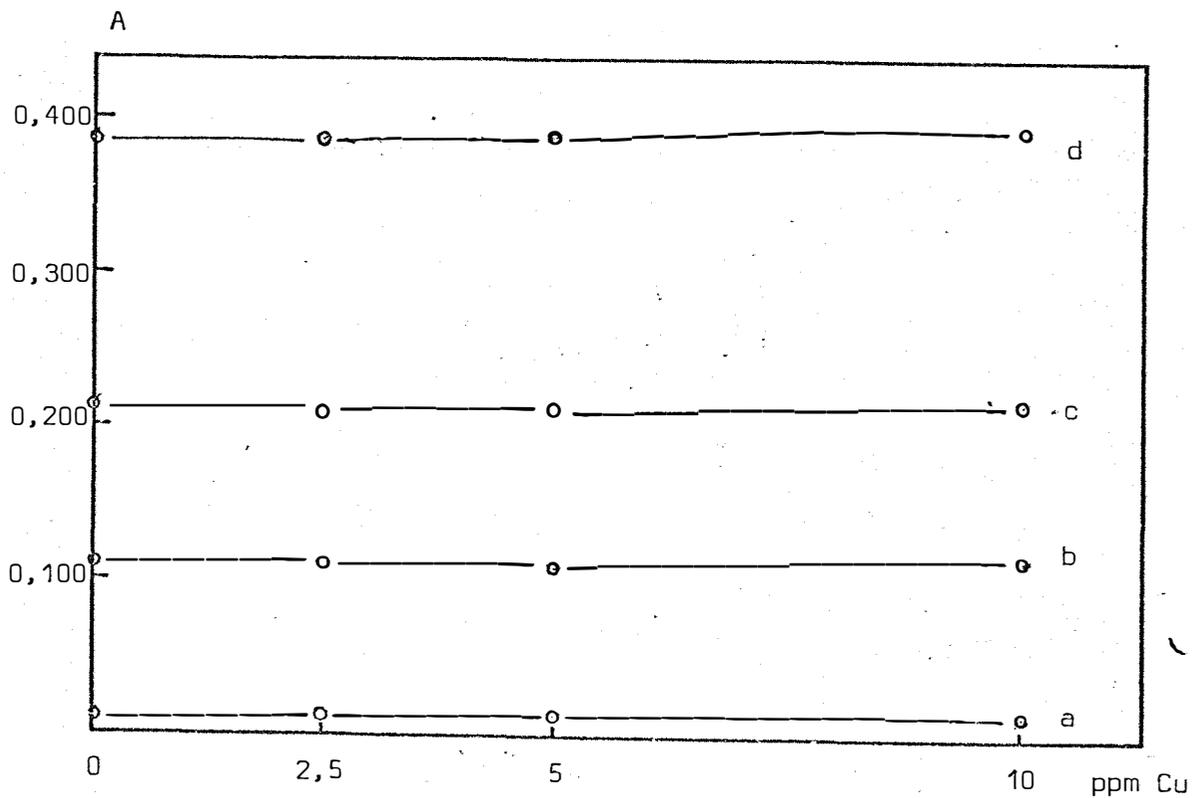


FIGURA 18. Efeito da concentração de cobre. a, b, c e d correspondem, respectivamente, às concentrações de 0,0; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de Mo.

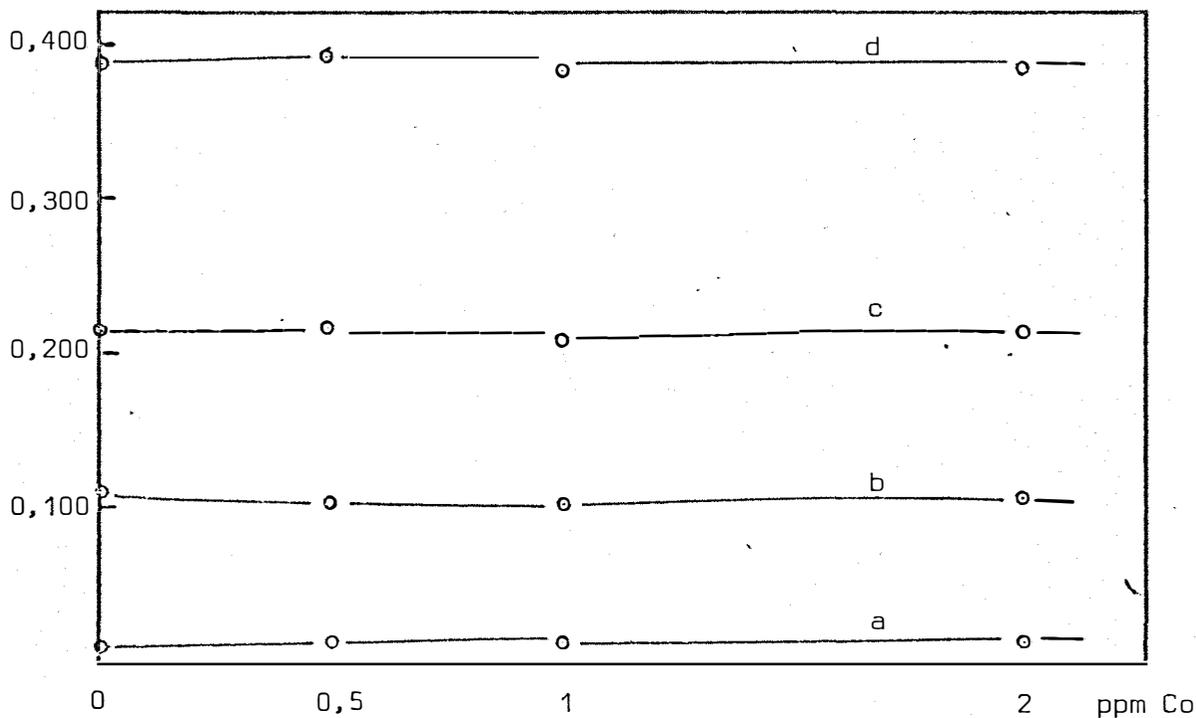


FIGURA 19. Efeito da concentração de cobalto. a, b, c e d correspondem, respectivamente, às concentrações de 0,0; 0,2; 0,4 e 0,8 ppm de Mo.

As famílias de curvas das figuras 18 e 19, foram traçadas a partir dos dados obtidos nos experimentos descritos em 6.5.11. e mostram as interferências dos íons cobre e cobalto, respectivamente, sobre as absorbâncias relativas aos padrões de molibdênio analisados pelo método em apreço.

Os dados apresentados no quadro 3 foram obtidos de acordo com o procedimento descrito em 6.6. e mostram os resultados de análises de molibdênio em um mesmo extrato de plantas, através do método em estudo e de outras metodologias.

QUADRO 3. Comparação de métodos

ppm de Mo em extrato de <i>Vigna sinensis</i> L. (Endl.)			
	Método 1 ^(a)	Método 2 ^(b)	Método 3 ^(c)
Repetição 1ª	0,107	0,087	0,096
Repetição 2ª	0,105	0,078	0,090
Repetição 3ª	0,104	0,076	0,094
Repetição 4ª	0,100	0,081	0,091
\bar{m}	0,104	0,081	0,093
C.V. %	2,83	5,96	2,97

(a) Determinação espectrofotométrica descrita por JOHNSON e ARKLEY (1954).

(b) Determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

(c) Determinação pelo método em estudo.

A tabela 4 mostra os resultados obtidos no teste de recuperação de molibdênio por adição controlada em digeridos de plantas. Esses dados foram obtidos através do procedimento descrito em 7.1..

TABELA 4. Testes de recuperação.

AMOSTRA	ppm de Mo em extrato de <i>Vigna sinensis</i> L. (Endl.)		
	antes da adição	após a adição	recuperação (%)
1 (caule)	0,14	0,25	104,2
2 (caule)	0,13	0,22	95,7
3 (caule)	0,12	0,23	104,5
4 (caule)	0,13	0,24	104,3
5 (fruto)	0,11	0,23	109,5
6 (fruto)	0,13	0,25	108,7
\hat{m}	-	-	104,5

A figura 20, foi obtida de acordo com o procedimento descrito em 7.2., e mostra o resultado de análises efetuadas em material de plantas pré-digerido. Nesta figura observa-se um trecho dos registros correspondentes a análises de rotina. É importante reparar neste gráfico que a velocidade analítica obtida, é significativamente superior àquela comentada em parágrafos anteriores, quando se fez referências à análise dos tempos. Este aspecto será discutido no próximo capítulo.

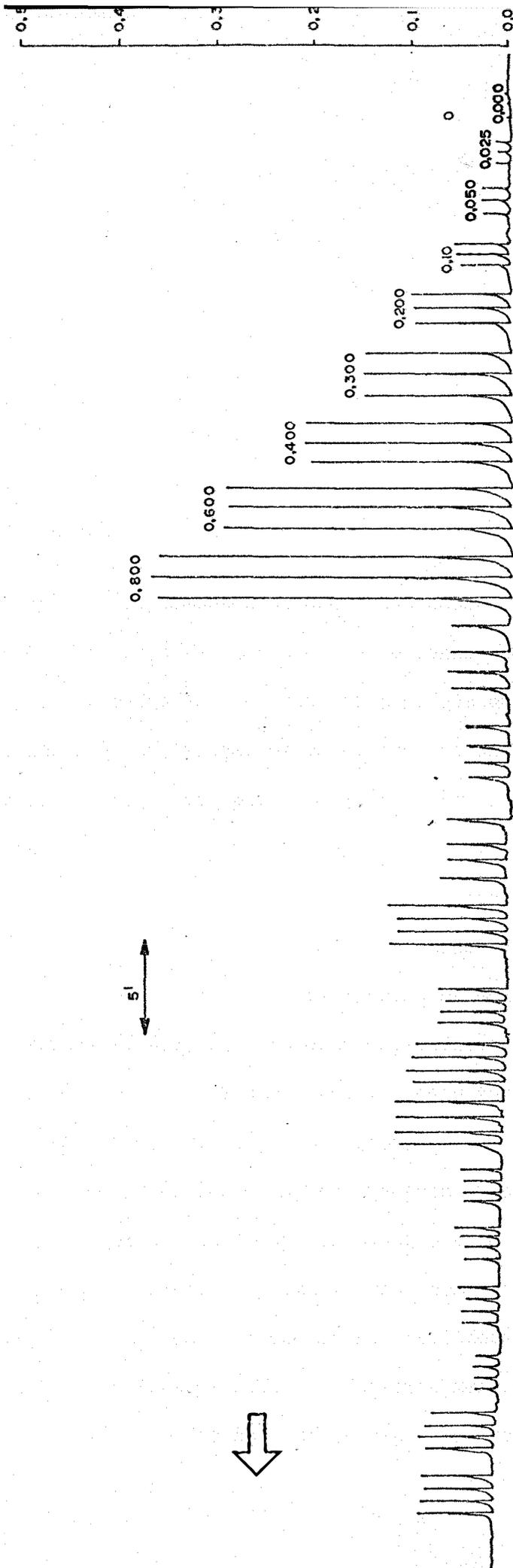


FIGURA 20. Análise de amostras de material de pré-digerido de plantas. Da direita para a esquerda: padrões de 0,00 a 0,80 ppm de molibdênio e amostras analisadas. Cada amostra foi canalizada em quadry plicata.

8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No capítulo 5, comentou-se que a extração com solventes po dia ser usada na preconcentração e separação de pequenas quantidades dos ele mentos. De acordo com os dados apresentados no capítulo anterior (V. tabe la 3), verifica-se que pela utilização de um sistema de análise como o es quematizado na figura 6 para a determinação de molibdênio, pode-se medir o fator de concentração. Naquele caso, sem a preocupação inicial de dimensi onar-se os parâmetros dos sistema, obteve-se para uma dada situação um fa tor de preconcentração próximo de 5,6, evidenciando dessa forma um aumento de sensibilidade. A metodologia para a determinação de molibdênio recomen dada por *JOHNSON e ARKLEY (1954)*, aqui tomada como referência, apresenta um fator de preconcentração de aproximadamente 6,6. Desta forma observa-se que o sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, ora em estudo, permite da mesma forma, obter-se a preconcentração do elemento em apreço. Por outro lado, o dimensionamento adequado do "loop" da amostra e da relação de bom beamento das fases aquosa e orgânica, possibilita o aumento deste fator de preconcentração tornando o presente método de sensibilidade maior que o to mado como referência. Esta flexibilidade em obter-se maiores fatores de concentração deve-se principalmente ao fato de que o método proposto apre

senta a utilização de geometria de volume infinito eliminando assim, o efeito da dispersão da amostra.

Dick e Bingley, citados por *SANDELL (1959, p. 647)* encontraram a mesma intensidade de cor quando a concentração de tiocianato variava numa faixa de 2 a 10%. O fato de que a variação da concentração dos reagentes, tiocianato de potássio e cloreto estanhoso, numa faixa de 2 a 40% não apresentou efeitos sobre a absorção do complexo formado, concorda com os resultados apresentados por *JOHNSON e ARKLEY (1954)*. Isto era de se esperar uma vez que a reação de complexação (tiocianato-molibdênio) é praticamente instantânea e as concentrações de molibdênio nos extratos vegetais são relativamente baixas (menores do que 1 ppm). Outro aspecto de grande importância que deve ser lembrado, é o fato de que no sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo, a reação de complexação não precisa se completar afim de assegurar bons resultados analíticos, uma vez que os tempos de transporte dos padrões e das amostras no percurso analítico, são exatamente iguais. Os mesmos comentários são válidos com relação às concentrações do agente redutor cloreto estanhoso, pois como se deduz dos resultados obtidos, a ação redutora sobre uma concentração de 100 ppm de ferro(III) permaneceu constante na faixa de concentrações estudadas.

O uso de tetracloreto de carbono na determinação de molibdênio em plantas, foi introduzido por *JOHNSON e ARKLEY (1954)* com a finalidade principal de facilitar a separação das fases aquosa e orgânica. Entretanto o seu uso no presente método pode ser dispensado uma vez que a separação entre a fase aquosa e solventes menos densos do que a água é facilmente obtida. Por outro lado, o uso daquele solvente apresenta ainda o inconvenien

te de dificultar as operações no módulo de análise, pois devido a sua forte ação solvente o material de construção do sistema de fluxo, torna-se necessário a utilização de arranjos especiais para a introdução desse solvente no módulo de análise. O solvente metil isobutil cetona teve seu uso limitado no sistema de análise em estudo, também devido a sua forte ação solvente sobre o material de construção do sistema. O uso destes solventes nos testes preliminares levou à procura de materiais mais resistentes às suas ações solventes, tendo-se encontrado que os tubos de "solvaflex" foram capazes de resistir por cerca de 2 a 3 horas de uso e a câmara de separação e o comutador de amostras construídos em "nylon" apresentaram maior resistência.

De acordo com *GLORIA (1963)*, o álcool butílico pode ser usado como solvente orgânico na determinação de molibdênio. Conforme os resultados obtidos neste trabalho, tal solvente apresenta o inconveniente de ser mais solúvel na água (veja-se a tabela 1). Este inconveniente refere-se ao fato de que a maior solubilidade do álcool butílico propicia uma maior afinidade entre este e a fase aquosa no interior da câmara de separação, acarretando dificuldades na separação das duas fases. Entretanto, foi possível utilizar-se este solvente no sistema estudado, sem apresentar problemas de desgaste do módulo de análise.

Por sua vez, o álcool isoamílico foi o solvente que apresentou melhores resultados do ponto de vista operacional, exercendo fraca ação solvente sobre os tubos de bombeamento bem como sobre o acrílico, material utilizado na construção do comutador de amostras e da câmara de separação. Em vista disso, e por ser o solvente orgânico recomendado para a determinação de molibdênio pelo "Official Methods of Analysis of the Association of

Official Analytical Chemists", escolheu-se este solvente para a utilização nos experimentos que dimensionaram os parâmetros do sistema de análise proposto.

Como já foi comentado no capítulo anterior, a câmara de separação apresentada por *BERGAMIN et alii (1978b)* (veja-se figura 8), mostrou-se pouco eficiente na separação para relações de fase acima de 8, tornando o seu uso inadequado num sistema de análise por injeção em fluxo contínuo com configuração semelhante ao proposto neste presente trabalho. A utilização num sistema de fluxo contínuo de uma câmara como a mostrada na figura 9, apresenta a mesma limitação para separação de maiores relações de fases, que a anteriormente discutida. O uso de duas destas câmaras ligadas em série aumenta o limite de relação entre fases que podem ser separadas, mas por outro lado o sistema de análise fica mais complexo devido o redimensionamento dos fluxos e ocorre uma perda maior de fase orgânica através das duas câmaras. Como no sistema de fluxo, proposto neste trabalho, não ocorre o efeito de dispersão da amostra no percurso até a câmara de separação, então o volume interno da câmara deixa de ser limitante no dimensionamento desta, sendo que este volume terá maior correlação exatamente com o tempo de limpeza e, conseqüentemente, com a velocidade analítica.

Observações experimentais, mostraram que quando o fluxo turbulento da mistura de fases penetra num elemento de separação como o mostrado na figura 10, sobre o efeito da descompressão (uma vez que uma das saídas da câmara de separação está em contacto direto com o meio ambiente e a fase orgânica menos densa e com menor participação no volume da câmara, ocupa o vértice superior do prisma triangular constituído pela porção interna

da câmara de separação, deslocando-se em condição de fluxo laminar até ser aspirado no final do percurso, propiciando desta forma uma separação de fases segura e eficiente. Considerando-se estes aspectos escolheu-se câmaras de separação com geometria semelhante a ilustração da figura 10, para o estabelecimento do sistema de fluxo contínuo a ser utilizado na extração com solventes. Os resultados apresentados no quadro 2 mostram a flexibilidade no dimensionamento destas câmaras quando se usa o modelo em discussão. Dali, deduz-se que quando se deseja um fator de preconcentração, maior, deve-se optar pela escolha de uma câmara de separação de maior dimensão, obtendo-se por outro lado uma menor velocidade analítica, devido o maior tempo de limpeza requerido por dita câmara.

O efeito de dispersão da amostra num sistema de análise por injeção em fluxo contínuo é compreensivamente descrito por *RUZICKA e HANSEN (1978)*. No capítulo 5 abordou-se este assunto para o caso específico da extração com solventes em fluxo contínuo descrito por *BERGAMIN et alii (1978b)*. No sistema proposto no presente trabalho, a amostra aspirada em geometria de volume infinito, não sofre o efeito de dispersão até o instante em que o comutador de amostras coloca a porção de solvente que contém a espécie química extraída, no seio do fluxo de solvente orgânico carregador. A partir desse instante começa então a dispersão da espécie química extraída pelo solvente que participou do processo analítico, no seio do fluxo carregador do solvente que não participou do referido processo. De acordo com os autores citados no início deste parágrafo e conforme foi abordado no capítulo 5, esse efeito de dispersão pode ser minimizado pela utilização de grandes volumes do solvente orgânico que contém a espécie química extraída, o que corresponde neste caso a aumentar-se o comprimento do "loop" da amostra " L_2 ".

Pela observação da figura 11 deduz-se que o valor da absorbância tende a estabilizar quando se usa comprimentos do "loop" da amostra a partir de 60 cm. Tal comprimento está mais intimamente relacionado com dois outros fatores que são: a) o tempo de enchimento do "loop" da amostra - uma vez que a intensidade do fluxo de aspiração na parte superior da câmara é obrigatoriamente menor do que a do fluxo de entrada de solvente orgânico no módulo de análise, ou seja, da ordem de décimos de mililitros por minuto, então para maiores comprimentos de L_2 teremos em consequência maior tempo de enchimento e menor velocidade analítica; e b) a reprodutibilidade - este aspecto está relacionado com o fato de que no instante em que o comutador volta para a posição de aspiração da amostra, o "loop" L_2 encontra-se preenchido com o solvente orgânico carregador; e se o tempo de enchimento não for suficiente para permitir a saída de todo esse solvente e da parte que se dispersou no seio daquele que está sendo aspirado (contendo a espécie química extraída), então haverá um decréscimo no sinal de resposta do detector, o qual dependerá acentuadamente deste tempo de aspiração, e, conseqüentemente, pequenas variações no tempo de aspiração afetarão significativamente os resultados obtidos comprometendo a reprodutibilidade do método. Considerando-se esses aspectos pode-se dimensionar o comprimento de L_2 em função dos parâmetros desejados (sensibilidade, reprodutibilidade e velocidade analítica). No sistema proposto no presente trabalho para a determinação de molibdênio em material de plantas, utilizou-se um comprimento de 45 cm para L_2 .

A literatura consultada sobre o sistema de análise por injeção em fluxo contínuo, assinala que existe um compromisso entre a bobina de reação e a sensibilidade. Entretanto analisando a família de curvas da figura 12, observa-se que a sensibilidade é praticamente a mesma para bobinas

de reação compreendidas entre 10 e 60 cm de comprimento. Nos experimentos efetuados no presente trabalho, pôde-se verificar que a reação molibdênio-tiocianato-cloretoestanhoso é bastante rápida, aproximando-se em poucos segundos do máximo do desenvolvimento da cor. Os resultados expressos no gráfico da figura 12, revelam que um comprimento de apenas 10 cm para a bobina de reação é suficiente para a obtenção de bons resultados analíticos, entretanto, é válida a hipótese de que a reação continuasse durante o percurso da bobina de extração, o que aliás parece ser confirmado, em primeira análise, pelo gráfico da figura 13 onde o "slope" daquela curva pode significar a contribuição de maior tempo de reação e extração ao mesmo tempo. Em qualquer caso, a figura 13 por si só mostra as condições necessárias para um bom desempenho do presente método. Em decorrência da precisão obtida nos experimentos, e considerando que no presente caso não existe o efeito de dispersão pelo comprimento das bobinas, e do próprio percurso analítico, escolheu-se um comprimento de 25 cm para a bobina de reação a ser utilizada na determinação de molibdênio em material de plantas.

Os resultados expressos no gráfico da figura 13 estão de acordo com aqueles obtidos por *BERGAMIN et alii (1978b)* quando esses autores fizeram testes utilizando a geometria de volume infinito. Como se observa nessa figura, a absorbância produzida por um padrão de 0,5 ppm de molibdênio cresce com o aumento da bobina de extração, tendendo a estabilizar quando se usam bobinas a partir de 400 cm em um sistema como o dimensionamento na figura 14. Por outro lado é importante frisar que esses comprimentos das bobinas utilizadas para a extração com solventes, são dependentes das intensidades de fluxos do sistema de análise. Nesse caso considera-se que a eficiência de extração é função da área de contacto entre as superfícies das

duas fases e do tempo de extração (*CARTER e NICKLESS, 1970*), que em última análise estão diretamente relacionados com o próprio comprimento da bobina de extração. Ainda mais, esse comprimento representa a maior parte da li nha total de fluxo, devendo-se observar para o seu dimensionamento, além do efeito principal da extração propriamente, a ocorrência de fenômenos simul tâneos como a continuação da própria reação de complexação já anteriormente abordada. Considerando todos esses aspectos, escolheu-se o comprimento de 400 cm para essa bobina de extração utilizando-se um sistema de análise co mo o mostrado na figura 14.

O diagrama de fluxo da figura 14 foi construído a partir da interpretação dos resultados já discutidos anteriormente e representa uma condição de análise considerada boa para a determinação de molibdênio em ex tratos vegetais. Entretanto, para situações em que maior sensibilidade se ja requerida, tal sistema pode ser redimensionado aumentando a relação en tre as intensidades de fluxo da amostra e do solvente orgânico a ser utili zado na extração, substituindo a câmara de separação, se necessário, e por último verificando o efeito da nova intensidade de fluxo total sobre o com primento da bobina de extração. A intensidade de fluxo de $7,20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ pa ra a aspiração da amostra, foi escolhida em função do volume de extrato que costumeiramente se obtém na digestão de material vegetal. Esse volume, cer ca de 45 ml, é suficiente para aproximadamente 6 minutos de operação, o que permite com segurança a obtenção de mais de três repetições por amostra.

Em análise de rotina, verifica-se que quando uma amostra es tá na linha de fluxo, os tempos do sistema podem ser alterados com relação àqueles anteriormente definidos, pois não há a necessidade de se esperar os

50 segundos iniciais para que a amostra chegue na câmara de separação, de sorte que, os tempos a serem considerados para cada repetição, resumem-se no tempo de enchimento do "loop" L_2 e no tempo de passagem dessa amostra através da cubeta de fluxo do detetor, resultando um tempo total de pouco mais de 60 segundos para a análise de cada repetição. Outro aspecto a ser considerado é o fato de ser possível a introdução de uma nova amostra no sistema, sem que a anterior tenha saído totalmente do sistema de fluxo, uma vez que a bolha de ar interposta entre duas amostras consecutivas, evita o fenômeno de contaminação pela dispersão entre amostras, e esse fato possibilita que durante o tempo de enchimento do "loop" L_2 com uma determinada amostra, a amostra seguinte já esteja ocupando a câmara de separação, reduzindo dessa forma, o tempo gasto em cada determinação e conseqüentemente o consumo de reagentes. Pela análise do gráfico mostrado na figura 20 observa-se que em trabalho de rotina é possível obter-se uma velocidade analítica média em torno de 60 determinações de molibdênio em material de plantas por hora. Quanto ao consumo real dos reagentes pode-se fazer uma aproximação considerando-se um tempo padrão de 10 minutos. Durante esse tempo observa-se naquele gráfico que obtém-se uma média de 10 picos, sendo que o consumo da solução de tiocianato de potássio mais cloreto estanhoso a 10% é dado através do volume bombeado nesse tempo, o que corresponde a 4,2 ml ou 0,42 g de cada sal, havendo dessa forma um consumo de 0,042 g por cada determinação. O consumo de solvente orgânico é dado pela soma daquele bombeado através do fluxo carregador e daquele destinado à extração propriamente dita, do complexo de molibdênio. No primeiro caso, sabe-se que há um consumo de 1,6 ml por cada determinação de acordo com a figura 15 e com o estudo dos tempos efetuado no capítulo anterior; no segundo caso, percebe-se que há um consu

mo permanente do solvente orgânico bombeado para o sistema de análise, o qual durante 10 minutos resulta num gasto de 8,4 ml ou 0,84 ml por determinação; finalmente podemos estimar um consumo real de 2,44 ml de solvente orgânico por cada determinação de molibdênio.

De acordo com *JOHNSON e ARKLEY (1954)*, a intensidade da cor produzida na reação molibdênio-tiocianato-cloreto estanhoso, não sofre alteração quando a acidez do meio varia num intervalo de 0,8 a 1,72 M de ácido clorídrico. Na família de curvas da figura 16 observa-se que para concentrações de ácido clorídrico menores do que 1 M e maiores do que 2 M, há um acentuado aumento da absorção do branco. Se descontarmos os valores de absorção do padrão branco dos valores apresentados pelos demais padrões, verifica-se um sensível decréscimo de sensibilidade fora desse mesmo intervalo de acidez. Ambos os fatos concordam com os argumentos apresentados por aqueles autores, uma vez que a faixa de acidez considerada boa para o método situou-se entre 1 e 2 M de ácido clorídrico. Considerando-se estes resultados e levando em conta a acidez indicada pela "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", para o desenvolvimento desta reação, providenciou-se nesta metodologia para que a acidez final dos padrões e das amostras se situassem em torno de 1,44 M de ácido clorídrico.

Segundo *MARCZENKO (1976, p. 362)*, a presença de ferro(III) na determinação de molibdênio pelo método do tiocianato é indispensável, e, segundo este autor, na ausência desse elemento o método se torna menos sensível e de mais baixa reprodutibilidade. *SANDELL (1959, p. 644)* afirma que maior intensidade de cor é obtida se a reação envolve pequenas quantidades de molibdênio, na presença de quantidades traços de ferro(III). De acordo

com *JOHNSON e ARKLEY (1954)* os átomos de ferro parecem fazer parte do núcleo cromogênico do complexo formado na reação molibdênio-tiocianato-cloreto estanhoso, sendo que na sua ausência menor sensibilidade é conseguida. Pela observação da família de curvas mostrada na figura 17, percebe-se que há um aumento de sensibilidade quando a concentração de ferro varia de 0 até aproximadamente 10 ppm nos padrões, permanecendo praticamente estável a partir deste valor. O fato de que mesmo as concentrações mais elevadas de ferro não tenham apresentado referente ao padrão branco de molibdênio, vem reforçar a idéia de que a concentração do agente redutor está sendo suficiente para reduzir todo o excesso de ferro. Os resultados obtidos no presente trabalho, concordam com aqueles apresentados pela literatura consultada a respeito dos efeitos da concentração de ferro sobre o método em apreço. Em vistas destes resultados, providenciou-se para que as concentrações finais dos padrões e das amostras situassem-se em torno de 22 ppm de ferro.

Perrin, citado por *SANDELL (1959, p. 648)*, enumera os principais interferentes no método de determinação de molibdênio pela reação com o tiocianato, e os níveis em que esses elementos chegam a apresentar seus efeitos. Os valores citados por aquele autor são bastantes elevados em comparação com os níveis em que estes ditos elementos ocorrem nas plantas. Da mesma forma, *JOHNSON e ARKLEY (1954)* e *BATAGLIA (1977)*, apresentam o método do tiocianato como praticamente livre de interferentes na determinação de molibdênio em material de plantas, devido às concentrações com que esses interferentes ocorrem nos vegetais. *MARCZENKO (1976, p. 363)* assinala que somente grandes quantidades de Re, U, V, Co, Cu e Bi interferem na metodologia para determinação de molibdênio baseada na reação com o tiocianato. De um modo geral, a literatura consultada reporta que somente elevadas concen

trações de determinados elementos chegam a interferir na reação em discussão. Entretanto, como no sistema de fluxo contínuo a cinética das reações pode ser alterada com relação a um sistema estático, pesquisou-se a possibilidade de interferência de dois dos mais comuns interferentes do método em discussão, o cobre e o cobalto, em níveis um pouco superiores àqueles que normalmente ocorrem nas plantas. Os resultados desses testes, mostrados nas famílias de curvas das figuras 18 e 19, confirmam que virtualmente o cobre e o cobalto não interferem na presente metodologia, ou seja, a cinética da reação de complexação desses elementos pelo tiocianato não é afetada pela condição dinâmica do sistema de fluxo contínuo, ao ponto de interferir na formação da cor do complexo tiocianato-molibdênio.

Os resultados dos testes de comparação de métodos, contidos no quadro 3, mostram que o método proposto neste trabalho apresenta precisão e exatidão comparáveis aos principais métodos de determinação de molibdênio em material de plantas descritos na literatura. Da mesma forma, os resultados dos testes de recuperação, mostrados na tabela 4, revelam que a percentagem de recuperação em torno de 104% mostra uma exatidão que pode ser considerada boa.

Como se observa na figura 20, uma velocidade analítica de 60 determinações por hora pode ser conseguida utilizando-se um único operador. Numa estimativa razoável, o método tomado como referência, bem como as demais metodologias empregadas na determinação de molibdênio em material de plantas, apresentam uma velocidade analítica da ordem de 80 amostras por operador por dia. Por outro lado, o método manual de referência para a determinação deste metal apresenta um consumo de 6 ml de solvente orgânico por

determinação, contra aproximadamente 2,5 ml desse mesmo solvente quando se emprega a metodologia do sistema de fluxo contínuo aqui estudada. O consumo dos reagentes tiocianato de potássio e cloreto estanhoso é aproximadamente o mesmo em ambos os casos.

Dos fatos aqui expostos, deduz-se que o método de determinação de molibdênio, em material de plantas por extração com solventes em fluxo contínuo, aqui estudado, apresenta entre outras vantagens, fácil operacionalidade, elevada velocidade analítica, menor consumo de reagentes e precisão e exatidão da mesma ordem de grandeza que os métodos manualmente utilizados.

9. CONCLUSÕES

- a) O método pode ser utilizado na determinação de molibdênio em material de plantas, apresentando vantagens com relação ao método apresentado por *JOHNSON e ARKLEY (1954)*, tomado como referência.
- b) Dentre as principais vantagens apresentadas pelo método em relação às metodologias convencionais, destacam-se:
- maior velocidade analítica (cerca de 60 determinações por hora);
 - menor consumo de reagentes;
 - menos operações;
 - menor participação humana no processo analítico;
 - dispensa o uso de funis de separação e outras vidrarias de preços relativamente elevados.
- c) O limite de sensibilidade de 0,025 ppm obtido quando se empregou o sistema de fluxo proposto na figura 14, pode ser melhorado pelo aumento do fator de preconcentração, conforme discussão anterior, para análise de amostras com

menores concentrações de molibdênio. Este fato sugere a possibilidade de adaptação do método para a análise em águas e extratos de solos.

- d) O emprego de um sistema de fluxo como o proposto na figura 14, conferem ao método uma recuperação média em torno de 104%, sendo que em análise de rotina, conseguiu-se uma precisão da ordem de 98%.
- e) A acidez das amostras em torno de 1,4 M em ácido clorídrico, representa a melhor condição de acidez para o desenvolvimento da presente metodologia. A presença de ferro (III) nas amostras é indispensável para o processo analítico, e o nível adequado situa-se em torno de 22 ppm.
- f) O método apresenta-se praticamente livre de interferentes, uma vez que a cinética da reação de complexação do tiocianato com os principais íons metálicos, não foi alterada pela condição dinâmica do fluxo.
- g) A complexação do molibdênio através da reação tiocianato-cloreto estanhoso é praticamente instantânea. Um comprimento de 25 cm para a bobina de reação é suficiente para a obtenção de bons resultados analíticos. Não se investigou a possibilidade da reação de complexação continuar a se desenvolver durante o percurso da bobina de extração.
- h) A eficiência de extração é afetada pelo tempo de extração, e este está relacionado com a intensidade total dos fluxos.

xos e com o comprimento da bobina de extração, devendo es
te último ser ajustado sempre que o sistema for alterado.
No diagrama de fluxos da figura 14, melhores resultados
foram obtidos quando se usou um comprimento de 400 cm pa
ra a referida bobina.

- i) A utilização de geometria em volume infinito e operacio
nalmente superior a injeção de grandes volumes, principalal
mente no tocante a reprodutibilidade da medida.
- j) A figura 10 representa a geometria de câmara de separação
mais eficiente, entre as experimentadas, para a separação
de fases aquosa e orgânica em sistema de fluxo contínuo.
- k) A geometria de volume infinito para o sistema de extração
com solventes em fluxo contínuo, apresenta-se mais efici
ente do que aquela proposta por *BERGAMIN et alii (1978b)*,
quando há a necessidade de obter-se concentração da espé
cie química a ser analisada.
- l) Os resultados obtidos neste trabalho, sugerem a possibili
dade de adaptação de outras metodologias que usem a extra
ção com solventes na determinação de outros elementos, pa
ra o sistema de fluxo contínuo, com as mesmas vantagens
aqui descritas.

10. SUMMARY

A method using the thiocyanate reaction, is proposed for the determination of molybdenum in plant material by solvent extraction in continuous flow injection analysis.

The proposed method can be used to determine molybdenum in plant ash solutions down to 0,025 ppm with good reproducibility and accuracy, at a rate of about 60 samples per hour.

Important parameters affecting the solvent extraction in the flow injection analysis system were studied: sample volume, the geometry of the phase-separation chamber, coil lengths, pumping rates, reagent concentrations, etc. Comparison of results obtained with the present method and with the manual methods indicated good agreement.

11. LITERATURA CITADA

- ANDERSON, A.J., 1956. Molybdenum deficiencies in legumes in Australia. Soil Science, 81(3):173-182.
- ARNON, D.I. e P.R. STOUT, 1939. Molybdenum as an essential element for higher plants. Plant Physiology, 14:599-602.
- ARUNACHALAM, M.K. e M.K. KUMARAN, 1973. Spectrophotometric determination of molybdenum (VI). Talanta, 21(5):355-358.
- BARSHAD, I., 1948. Molybdenum content of pasture plants in relation to toxicity to cattle. Soil Science, 66:187-195.
- BATAGLIA, O.C., 1977. Uso de diferentes complexantes na determinação de molybdênio em plantas por espectrofotometria de absorção atômica. Ciência e Cultura, 29(1):71-74.
- BEGG, R.D., 1971. Dynamics of continuous segmented flow analysis. Analytical Chemistry, 43(7):854-857.

BEGG, R.D., 1972. Concentration effects in a dynamic model of the Technicon AutoAnalyzer. Analytical Chemistry, 44(3):631-634.

BERGAMIN F^o, H., B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978a. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis. Analytica Chimica Acta, 97:427-431.

BERGAMIN F^o, H.; J.X. MEDEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978b. Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. Analytica Chimica Acta, 101:9-16.

BERGAMIN F^o, H.; E.A.G. ZAGATTO; B.F. REIS e F.J. KRUG, 1978c. Merging Zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption. Analytica Chimica Acta, 101:17-23.

BINGLEY, J.B., 1963. Determination of molybdenum in biological materials with dithiol. J. Agricultural and Food Chemistry, 11:130-131.

BRAITHWAITE, K. e J.D. HOBSON, 1968. An automatic analytical procedure for the colorimetric determination of molybdenum in steel. Analyst, 93:633-637.

BUTLER, L.R.P. e P.M. MATHEWS, 1966. The determination of traces quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. Analytica Chimica Acta, 36:319-327.

CARTER, J.M. e G. NICKLESS, 1970. A solvent extraction technique with the Technicon AutoAnalyzer. Analyst, 95:148-152.

- CHAKRABARTI, A.K. e S.P. BAG, 1975.* Solvent extraction and photometric determination of molybdenum (VI) with 2-amino-benzenethiol. Talanta, 23(10):736-738.
- CHAN, K.M. e J.P. RILEY, 1966.* The determination of molybdenum in natural waters, silicates and biological materials. Analytica Chimica Acta, 36: 220-229.
- CHRISTIAN, G.D. e F.J. FELDMAN, 1970.* Atomic absorption spectroscopy. Applications in agricultura, biology, and medicine. New York, John Wiley, 490 p.
- DAVIES, E.B., 1956.* Factors affecting molybdenum availability in soils. Soil Science, 81(3):209-221.
- DELIJSKA, A.; CHR. TRAVCEVA e N. TONCEV, 1975.* The application of organic compounds as thermochemical agents in spectrochemical analysis: the effects of tetraethylammonium iodide in the determination of impurities in materials containing molybdenum. Spectrochimica Acta, 31(B):121-127.
- EVANS, H.J., 1956.* Role of molybdenum in plant nutrition. Soil Science, 81(3):199-208.
- FRITZ, J.S. e D.R. BEUERMAN, 1971.* Spectrophotometric molybdenum determination with thiolactic acid. Talanta, 19(3):366-369.
- FUGE, R., 1970.* An automated method for the determination of molybdenum in geological and biological samples. Analyst, 95:171-176.

- GINÉ, M.F.; E.A.G. ZAGATTO e H. BERGAMIN FÓ, 1978. Semiautomatic determination of manganese in natural waters and plants digests by flow injection analysis. Analyst (In press).
- GLÓRIA, N.A., 1963. Sobre uma modificação na determinação de molibdênio em plantas. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiróz", 20:3-12.
- GLÓRIA, N.A., 1964. O método colorimétrico do ditioi na determinação do molibdênio. Piracicaba, ESALQ/USP, 109 p. (tese de doutoramento).
- GUPTA, U.C. e D.C. MACKAY, 1964. Determination of Mo in plant material using 4-methyl 1,2 dimercaptobenzene (dithiol). Soil Science, 99(6):414-415.
- HANSEN, E.H. e J. RUZICKA, 1976. Flow injection analysis. Part VI. The determination of phosphate and chloride in blood serum by dialysis and sample dilution. Analytica Chimica Acta, 87:353-363.
- HANSON, G.; A. SZABO e N.D. CHASTEEN, 1977. Determination of molybdenum in sea water by electron paramagnetic resonance spectrometry. Analytical Chemistry, 49(3):461-463.
- HENNING, S. e T.L. JACKSON, 1973. Determination of molybdenum in plant tissue using flameless atomic absorption. Atomic Absorption Newsletter, 12(4):100-101.
- HEWITT, E.J., 1956. Symptoms of molybdenum deficiency in plants. Soil Science, 81(3):159-171.

- JOHNSON, C.M. e T.H. ARKLEY, 1954.* Determination of molybdenum in plant tissue. Analytical Chemistry, 26:572-573.
- JØRGENSEN, S.S.; H. BERGAMIN FØ; E.A.G. ZAGATTO; F.J. KRUG e S.R.B. BRINGEL, 1977.* Determinação de nitrito em águas naturais através do sistema de injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, CENA. 28p. (boletim científico n° 047).
- KIM, C.H.; C.M. OWENS e L.E. SMITHE, 1973.* Determination of traces of molybdenum in soils and geological materials by solvent extraction of the molybdenum-thiocyanate complex and atomic absorption. Talanta, 21 (6):445-454.
- KIM, C.H.; P.W. ALEXANDER e L.E. SMITHE, 1975.* Use of long-chain alkylamines for preconcentration and determination of traces of molybdenum, tungsten and rhenium by atomic absorption spectroscopy - II. Molybdenum in soils, sediments and natural waters. Talanta, 23(3):229-233.
- KRUG, F.J., 1975.* Determinação de mercúrio por diluição isotópica subestequiométrica. Piracicaba, ESALQ/USP, 150 p. (tese de mestrado).
- KRUG, F.J.; H. BERGAMIN FØ; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN, 1977.* Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, 102:503-508.
- LILLIE, E.G. e L.P. GREENLAND, 1974.* Spectrophotometric determination of molybdenum in rocks with thiocyanate. Analytica Chimica Acta, 69:313-320

- MALAVOLTA, E.; H.P. HAAG; F.A.F. MELLO e M.O.C. BRASIL SOBRÓ, 1974. Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas. São Paulo, Livraria Pioneira Editora. 752 p.
- MARCZENKO, Z., 1976. Spectrophotometric determination of elements. New York, John Wiley, 643 p.
- MARGOSHES, M., 1977. Pumping pressure and reagent consumption in continuous flow analysis with unsegmented reaction streams. Analytical Chemistry, 49:17-19.
- MORRISON, G.H., 1965. Trace analysis: physical methods. New York, Interscience Publishers, 582 p.
- MORRISON, G.H. e H. FREISER, 1966. Solvent extraction in analytical chemistry. 4th. ed., New York, John Wiley, 269 p.
- PRIBIL, R. e J. ADAM, 1970. Extractions with long-chain amines-III. Colorimetric determination of molybdenum as thioglycollate. Talanta, 18(3):349-354.
- PURUSHOTAM, A.; P.P. NAIQV e S.S. LAL, 1971. Determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry. Talanta, 19(10):1193-1198.
- PURVIS, E.R. e N.K. PETERSON, 1956. Methods of soil and plant analysis for molybdenum. Soil Science, 81(3):223-228.
- QUIN, B.F. e R.R. BROOKS, 1975. The rapid colorimetric determination of molybdenum with dithiol in biological, geochemical and steel samples. Analytica Chimica Acta, 74:75-84.

- REIS, B.F., 1978.* Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP, 64 p. (tese de mestrado).
- ROBINSON, W.O. e L.T. ALEXANDER, 1953.* Molybdenum content of soils. Soil Science, 75:287-291.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1975.* Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Analytica Chimica Acta, 78: 145-157.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1978.* Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends. Analytica Chimica Acta, 99:37.
- RUZICKA, J.; E.H. HANSEN e E.A.G. ZAGATTO, 1977.* Flow injection analysis. Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soils extracts and blood serum. Determination of Potassium, Sodium and Nitrate. Analytica Chimica Acta, 88:1-16.
- RUZICKA, J. e J.W.B. STEWART, 1975.* Flow injection analysis. Part IV. Ultrafast determination of phosphorus in plant material by continuous flow spectrophotometry. Analytica Chimica Acta, 79:79-81.
- RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976.* Flow injection analysis. Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. Analytica Chimica Acta, 81:387.
- SANDELL, E.B., 1959.* Colorimetric determination of traces metals. 3rd. ed., New York, Interscience Publishers, 1032 p.

- SILVA, M.E.M.S., 1975.* A selective method for the determination of molybdenum using toluene-3,4-dithiol. Analyst, 100:517-521.
- SNYDER, L.R. e H.J. ADLER, 1976.* Dispersion in segmented flow through glass tubing in continuous flow analysis: The ideal model. Analytical Chemistry, 48(7):1017-1027.
- SNYDER, L.R.; J. LEVINE; R. STOY e A. CONETTA, 1976.* Automated chemical analysis: update on continuous flow approach. Analytical Chemistry, 48:942 A.
- STARY, J.; J. RUZICKA e A. ZEMAN, 1963.* Substoichiometric determination of traces of molybdenum by neutron activation analysis. Analytica Chimica Acta, 29:103-106.
- STARY, J. e K. KATZER, 1968.* Determination of extraction constants of metal diethyldithiocarbamates. Analytica Chimica Acta, 40:93-100.
- STEWART, J.W.B. e J. RUZICKA, 1976.* Flow injection analysis. Part V. Simultaneous determination of nitrogen and phosphorus in acids digests of plant material using a single spectrophotometer. Analytica Chimica Acta, 82:137-144.
- STEWART, J.W.B.; J. RUZICKA; H. BERGAMIN Fº e E.A.G. ZAGATTO, 1976.* Flow injection analysis. Part III. Comparison of continuous flow spectrophotometry and potentiometry for the rapid determination of the total nitrogen content in plant digests. Analytica Chimica Acta, 81:371-386.

- STURGEON, R.E. e C.L. CHAKRABARTI, 1975.* Atomization of molybdenum in air-acetylene and nitrous oxide-acetylene flames. Analytical Chemistry, 48 (4):677-686.
- TAMHINA, B. e M.J. HERAK, 1975.* Spectrophotometric determination of molybdenum with thiocyanate after extraction of the tetraphenylarsonium and tetraphenylphosphonium complexes. Mikrochimica Acta, I(6):553-560.
- THIERS, R.E.; A.H. REED e K. DELANDER, 1971.* Origin of the lag phase of continuous flow analysis curves. Clinical Chemistry, 17(1):42-48.
- THIERS, R.E.; R.R. COLE e W.J. KIRSCH, 1967.* Kinetic parameters of continuous flow analysis. Clinical Chemistry, 13(6):451-467.
- VAN LOON, J.C., 1972.* The determination of small amounts of molybdenum in soils by atomic absorption spectrophotometry for geochemical exploration purposes. Atomic Absorption Newsletter, 11(3):60-62.
- WILLIAMS, D.A.; I.J. HOLCOMB e D.F. BOLTZ, 1975.* Spectrophotometric determination of molybdenum by the dithioamide method. Analytical Chemistry, 47(12):2025-2027.
- WILSON, A.G., 1974.* The chemical analysis of water. General principles and techniques. London, The Society for Analytical Chemistry, 188 p.
- WYNNE, K.N. e G.L. MC CLYMONT, 1955.* Copper-molybdenum-sulphate interaction, in induction of hypocuprosis. Nature, 175:471-472.

ZAGATTO, E.A.G.; F.J. KRUG; H. BERGAMIN F.; S.S. JØRGENSEN e B.F. REIS,

1979. Merging zones in flow injection analysis. Part 2. Determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrophotometry.

Analytica Chimica Acta, 104:279.