

Sôbre uma modificação na determinação do Molibdênio em Plantas (1) (2)

N. A. DE GLÓRIA

Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz»

-
- (1) Trabalho executado com fundos fornecidos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo.
(2) Recebido para publicação em 15/12/62.

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos sobre os fatores interferentes, na determinação do molibdênio, pelo método do tiocianato-cloreto estanoso, foram realizados por HURD & ALLEN (1935).

O método sofreu inúmeras modificações, conforme esclarece SANDELL (1959), que apresenta comentários sobre as mais recentes. DICK & BINGLEY (1946) e CROUTHAMEL & JOHNSON (1954) procuram evidenciar o mecanismo das reações químicas, que se passam na determinação do molibdênio, pelo método em apreço.

JOHNSON & ARKLEY (1954) usaram uma nova técnica, que consistiu na extração do composto colorido por meio de misturas de solventes, com densidade superior a 1 e com temperatura de ebulição relativamente elevada, de maneira a reduzir as perdas por evaporação do solvente.

As vantagens que apresenta o uso de solvente com as propriedades mencionadas são evidentes, pois além daquelas já citadas, não há contato da solução colorida, com o oxigênio do ar e conseqüentemente, diminui a possibilidade do ferro passar ao estado trivalente. Dêsse modo, os inconvenientes decorrentes da transformação do ferro para o estado trivalente, conforme assinala SCAIFE (1956), são eliminados.

JOHNSON & ULRICH (1959), utilizaram na análise de plantas, uma técnica quase idêntica à descrita por JOHNSON & ARKLEY (1954). O autor, trabalhando de maneira semelhante a JOHNSON & ULRICH (1959), encontrou dificuldades em obter uma solução livre de água, o que trazia inconvenientes para a colorimetria. Em virtude disso estudou uma nova mistura de solventes, que apresentando as mesmas vantagens daquela indicada por JOHNSON & ARKLEY (1954), eliminasse as dificuldades citadas.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da mistura de álcool butílico e tetracloreto de carbono, na extração das substâncias coloridas provenientes da reação entre o molibdênio, tiocianato de potássio e cloreto estanoso. A citada mistura além de eliminar os inconvenientes apontados, traz um aumento da sensibilidade.

2. MATERIAL E MÉTODO

O preparo das soluções padrões foi feito a partir de uma solução de Na_2MoO_4 p. a., na qual foi dosado o molibdênio por

gravimetria, pelo método de precipitação do molibdato de chumbo. A partir dessa solução foi preparada uma solução estoque contendo 100 microgramas de molibdênio por ml e por diluição desta, uma série de soluções padrões contendo respectivamente 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 microgramas de molibdênio por ml.

Em todos os reativos utilizados, procurou-se obter sempre a pureza exigida em determinações microanalíticas, com o uso de sais pro-análise, ácidos destilados e água desmineralizada.

Os reativos utilizados foram:

Solução de cloreto estanoso p.a. a 40%.

Solução de KCNS p.a. a 30%.

Solução de HCl (1+1).

Solução de HCl 6N, contendo 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Solvente n.º 1: Solução de tetracloreto de carbono e álcool isoamílico em partes iguais.

Solvente n.º 2: Solução de tetracloreto de carbono e álcool butílico em partes iguais.

As leituras foram realizadas em colorímetro Klett-Summerson e espectrofotômetro Beckman modelo B.

A curva padrão foi preparada da seguinte maneira:

Tomou-se 1 ml de cada uma das soluções da série padrão já descrita, passou-se para funil de separação de 125 ml, contendo 10 ml da solução de HCl 6N com 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A seguir foram adicionados água desmineralizada, até obter-se um volume de 45 ml, e 3 ml da mistura de solventes n.º 1 ou n.º 2. Os funis foram agitados por 2 minutos, deixou-se descansar para a separação das fases e o excesso de solvente foi retirado. Em seguida, foram adicionados, 1 ml da solução de KCNS a 30%, 1 ml da solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 40% e 3 ml da mistura do solvente n.º 1 (tetracloreto de carbono e álcool isoamílico) ou do solvente n.º 2 (tetracloreto de carbono e álcool butílico) observando-se o cuidado de agitar o funil vigorosamente após a adição de cada reativo. Procedeu-se a nova agitação por 2 minutos e após a separação das fases, o solvente foi retirado e realizada a leitura em colorímetro ou espectrofotômetro, em comprimento de onda de 470 milimicrons ou filtro correspondente.

Todos os cuidados para evitar umidade nas cubetas dos apa-

relhos foram observados, assim como, as hastes dos funis foram secas antes da drenagem da solução colorida.

O ataque do material vegetal para análise, foi feito da seguinte maneira: a amostra foi colocada em cápsula de quartzo e incinerada a 500-550°C durante 2-3 horas e a cinza obtida foi tratada com 10 ml de HCl 2N contendo 1 miligrama de Fe^{+3} . A solução foi aquecida até início de ebulição e filtrada através de papel SS 589 faixa azul.

A solução assim obtida foi transferida para funil separador e procedeu-se conforme já foi descrito no preparo da curva padrão.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

3.1. *Relação entre a quantidade de molibdênio e densidade ótica.*

Os resultados obtidos quando se relaciona quantidade de molibdênio e densidade ótica, empregando-se o método proposto e usando solvente n.º 1 (tetracloreto de carbono e álcool isoamílico) e solvente n.º 2 (tetracloreto de carbono e álcool butílico) são apresentados no quadro 1. A densidade ótica obtida, se refere a um volume determinado conforme já descrito no preparo da curva padrão.

QUADRO 1
Relação entre quantidade de molibdênio e densidade ótica
(100% de transmissão com água desmineralizada).

Molibdênio em microgramas	Solvente n.º 1 Densidade ótica	Solvente n.º 2 Densidade ótica
0	0,03	0,06
0,5	0,04	0,11
1,0	0,07	0,14
2,0	0,12	0,19
4,0	0,23	0,31
6,0	0,31	0,43
8,0	0,41	0,57
10,0	0,52	0,70

Com os resultados apresentados no quadro 1, foi possível traçar a curva padrão relacionando quantidade de molibdênio e densidade ótica, que é apresentada na figura 1.

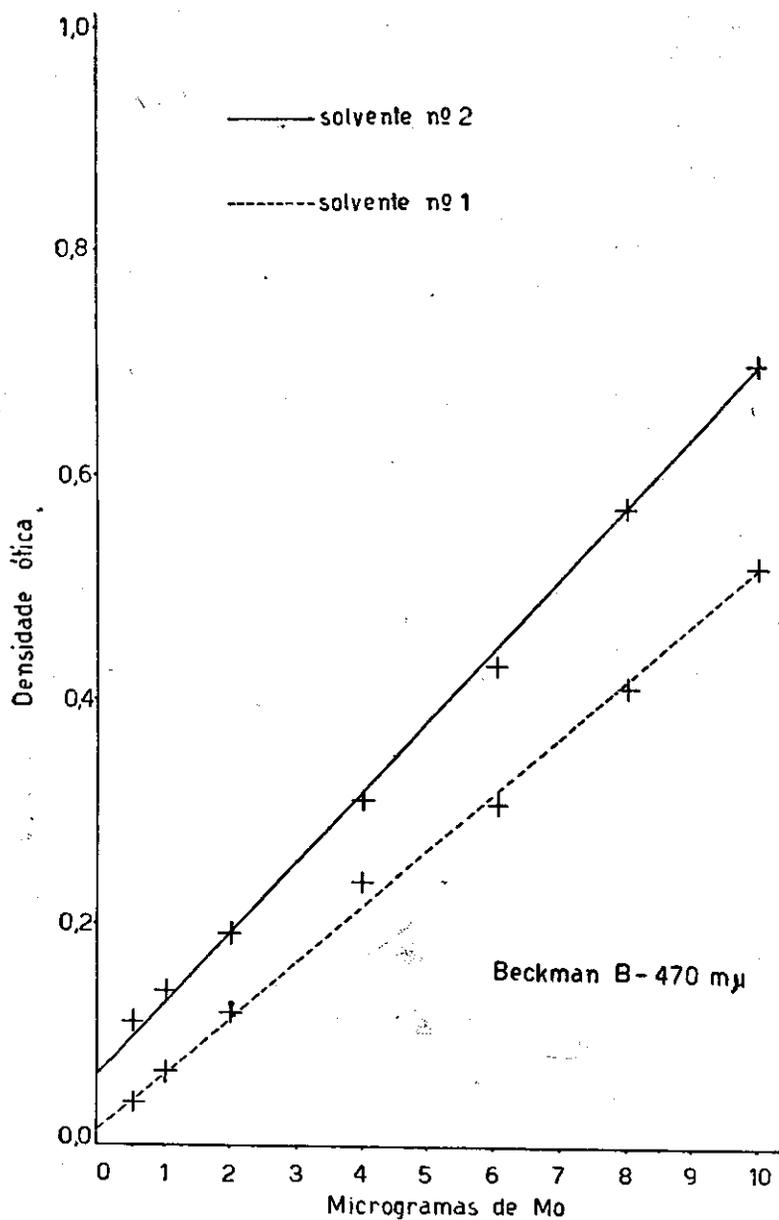


Fig.1-Relação entre densidade ótica e quantidade de Mo.

Como se pode observar houve um aumento apreciável de sensibilidade e existe uma relação linear entre densidade ótica e quantidade de molibdênio nas condições e concentrações estudadas, quando se utiliza o solvente n.º 2.

3.2. *Curvas de absorção do composto colorido, quando se usa solvente n.º 1 ou solvente n.º 2.*

A fim de verificar se haveria modificação na estrutura do complexo quando é usado o solvente n.º 1 ou solvente n.º 2, foram feitas leituras em diversos comprimentos de onda e estabelecida a curva de absorção para o complexo colorido em cada um dos solventes.

As leituras obtidas para a prova em "branco" e as soluções contendo 2 e 8 microgramas de molibdênio, em diferentes comprimentos de onda, são apresentados no quadro 2.

QUADRO 2

Curvas de absorção do composto colorido, extraído com solvente n.º 1 ou n.º 2 — (100% de transmissão com água desmineralizada).

Comprimento de onda	Solvente n.º 1 quantidade de molibdênio em microgramas			Solvente n.º 2 quantidade de molibdênio em microgramas		
	0 D.0	2 D.0	8 D.0	0 D.0	2 D.0	8 D.0
350	0	0,06	0,23	0	0,15	0,54
360	0	0,05	0,20	0	0,11	0,42
370	0	0,04	0,15	0	0,07	0,32
380	0	0,02	0,13	0	0,05	0,24
390	0	0,02	0,08	0	0,04	0,19
400	0	0,01	0,07	0	0,04	0,19
410	0	0,02	0,08	0	0,04	0,18
420	0	0,02	0,10	0	0,06	0,22
430	0	0,03	0,15	0	0,09	0,32
440	0	0,05	0,23	0	0,12	0,44
450	0	0,07	0,31	0	0,15	0,53
460	0	0,08	0,33	0	0,17	0,58
470	0	0,08	0,34	0	0,17	0,59
480	0	0,08	0,32	0	0,17	0,57
490	0	0,07	0,29	0	0,15	0,51
500	0	0,06	0,24	0	0,15	0,42
510	0	0,05	0,20	0	0,10	0,34
520	0	0,04	0,17	0	0,08	0,29
530	0	0,03	0,14	0	0,08	0,25
540	0	0,02	0,12	0	0,06	0,22
550	0	0,02	0,09	0	0,06	0,19
560	0	0,01	0,07	0	0,05	0,16

Com os dados do quadro 2, foi possível traçar as curvas de absorção, do composto colorido quando a extração é feita com solvente n.º 1 (fig. 2) ou com o solvente n.º 2 (fig. 3).

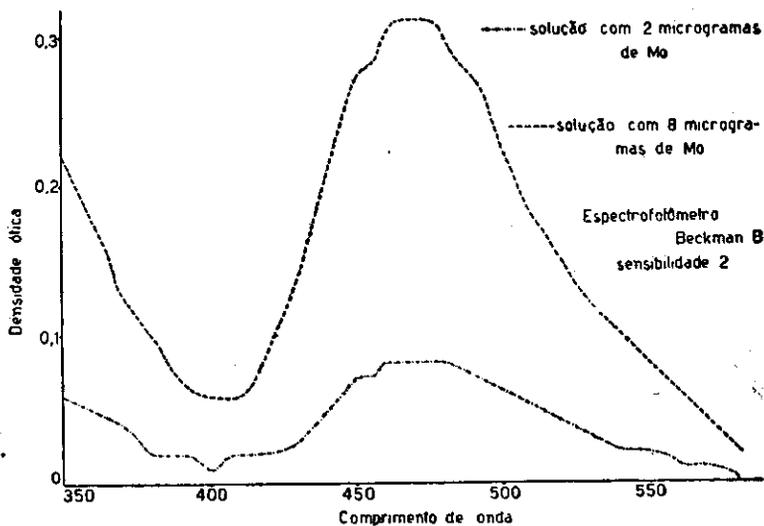


Fig. 2 - Curva de absorção com solvente nº 1 (tetracloreto de carbono + álcool isomílico).

Pelo exame das figuras 2 e 3, pode-se concluir que não há variação na curva de absorção do composto colorido, quer quando se usa solvente n.º 1 ou solvente n.º 2.

3.3. Análise de material vegetal.

No quadro 3, observa-se a precisão obtida na análise de material vegetal de origens diversas.

Pelo exame do quadro 3, observa-se que a técnica proposta apresenta uma precisão satisfatória.

A capacidade de recuperação foi verificada, com a adição de 1 ml de solução contendo 2 microgramas de molibdênio por ml, ao material vegetal, cuja concentração original era conhecida. Os valores obtidos são apresentados no quadro 4.

O exame dos dados descritos no quadro 4 demonstram a recuperação satisfatória que se pode obter com o uso de solventes misturados conforme é proposto.

A comparação dos resultados obtidos na análise de matéria vegetal de origens diversas, pela técnica proposta e por aquela des-

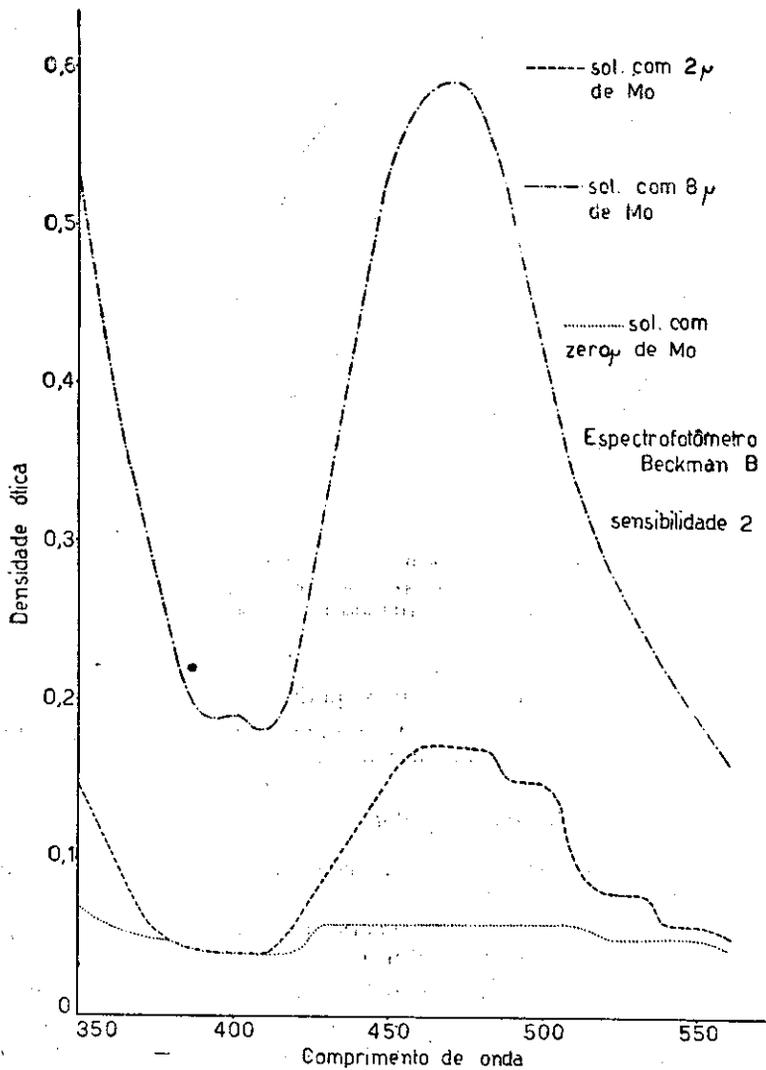


Fig 3- Curva de absorção com solvente nº 2 (tetracloreto de carbono + álcool butílico)

QUADRO 3
Concentração de molibdênio em partes por milhão, em diversos materiais vegetais.

N.º da amostra *	Pêso da amostra em gramas	p.p.m. de molibdênio
6 Cana de açúcar (fôlha)	1	1,18
6 Cana de açúcar (fôlha)	1	1,15
32 Cana de açúcar (fôlha)	5	0,36
32 Cana de açúcar (fôlha)	5	0,31
34 Cana de açúcar (fôlha)	1	0,89
34 Cana de açúcar (fôlha)	1	0,90
2 Café (fôlha)	5	0,24
2 Café (fôlha)	5	0,24

* O número se refere a contrôlo de várias amostras em laboratório.

QUADRO 4
Recuperação do molibdênio adicionado em material vegetal.

N.º da amostra	Pêso da amostra analisada	Microgramas de molibdênio	
		colocado	encontrado
2 Café (fôlha)	5 gramas	0,0	1,20
2 Café (fôlha)	5 gramas	0,0	1,20
2 Café (fôlha)	5 gramas	2,0	3,30
2 Café (fôlha)	5 gramas	2,0	3,25
2 Café (fôlha)	5 gramas	2,0	3,25
2 Café (fôlha)	5 gramas	2,0	3,25
20 Cana de açúcar (fôlha)	5 gramas	0,0	0,90
20 Cana de açúcar (fôlha)	5 gramas	0,0	0,90
20 Cana de açúcar (fôlha)	5 gramas	2,0	2,95
20 Cana de açúcar (fôlha)	5 gramas	2,0	2,80

QUADRO 5
Comparação de resultados obtidos na análise de material vegetal.

N.º da amostra	Pêso da amostra	Resultado em microgramas de molibdênio	
		método proposto	método referência
2 Café (fôlha)	5 gramas	1,10	1,15
2 Café (fôlha)	5 gramas	1,20	1,05
2 Café (fôlha)	5 gramas	1,20	1,15
6 Cana de açúcar (fôlha)	1 grama	1,15	1,25
6 Cana de açúcar (fôlha)	1 grama	1,20	1,25
34 Cana de açúcar (fôlha)	1 grama	0,90	0,85
34 Cana de açúcar (fôlha)	1 grama	0,90	0,75

crita por JOHNSON & ARKLEY (1954), pode ser observada no quadro 5.

A comparação de resultados exposta no quadro 5 demonstra que os resultados obtidos pelos dois métodos são comparáveis e mais uma vez evidencia a precisão obtida com o método descrito.

4. RESUMO E CONCLUSÃO

A presente nota relata uma modificação no método de determinação de molibdênio em plantas, quando se usa um solvente de densidade superior a um, na extração de composto colorido formado pela reação entre o molibdênio, tiocianato de potássio e o cloreto estanoso.

Os resultados obtidos demonstram que o solvente proposto (álcool butílico e tetracloreto de carbono) fornecem resultados satisfatórios e permite concluir que há um aumento apreciável de sensibilidade.

5. SUMMARY

The author proposed a new modification on the thiocyanate-stannous chloride method for the determination of molybdenum, when is used a heavier-than-water solvent for extrating the colored molybdenum thiocyanate complex. Carbon tetrachloride — butyl alcohol is the mixture proposed, and the results obtained give a good precision and more sensibility than the other method that use carbon tetrachloride-isoamyl alcohol as extractant.

6. LITERATURA CITADA

- CROUTHAMEL, C. E. & O. E. JOHNSON, 1954 — Thiocyanate Spectrophotometric Determination of Molybdenum and Tungsten. *Anal. Chemistry* 26, 1284 — 1291.
- DICK, A. T. & J. B. BINGLEY, 1946 — Molybdenum-Thiocyanate Complex. *Nature* 158, 516-517.
- HURD, L. C. & H. O. ALLEN, 1935 — Colorimetric Determination of Molybdenum. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7: 396-389.
- JOHNSON, C. M. & A. ULRICH, 1959 — Analytical Methods for use in plant tissues. *Anal. Chemistry* 26: 572-573.
- SANDELL, E. B., 1959 — Colorimetric Determination of traces of metals. New York, Interscience Publishers Inc. 3rd ed. 1032 pp.
- SCAIFE, J. F., 1956 — Colorimetric Microestimation of Molybdenum as Thiocyanate Complex. *Anal. Chem.* 28, 1636.