

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Este exemplar corresponde a redação final da tese, defendida por Cláudio José Cuelbas, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 30 de Janeiro de 1995


Prof. Dr. João Carlos de Andrade

Uso de misturas de solventes para a determinação de molibdênio com tiocianato: estudo das condições de extração líquido-líquido por Fase Única no sistema água-etanol-clorofórmio com α -benzoinoxima.

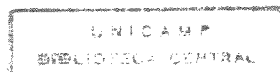
por: Cláudio José Cuelbas.

Orientador: prof. Dr. João Carlos de Andrade

Co-orientador: prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Campinas

1994



“EN GIRO TORTE SOL CICLOS ET ROTOR IGNE”

“Tenho a impressão de ter sido apenas uma criança a brincar na praia e a encontrar, de vez em quando, uma pedrinha ou pequenina concha mais linda, enquanto o imenso oceano da verdade, inexplorado, se estendia na minha frente”

Isaac Newton.

Aos meus pais, Júlio e Eliza,
pelo amor, carinho, amizade,
confiança, por tudo e muito
mais. Aos meus irmãos pela
compreensão e amizade.

Simone, a ti...

Agradecimentos:

Ao Instituto de Química-UNICAMP pelas facilidades concedidas na execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo.

Ao prof. Dr. João Carlos de Andrade pela orientação segura e amizade ao longo destes anos.

Ao prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras por colaborar diretamente no desenvolvimento deste trabalho.

À todos do Instituto Agrônomo de Campinas que permitiram e ajudaram nos instantes finais da montagem desta Dissertação para impressão, em especial à Mônica e ao Wagner.

À todos os professores e funcionários do Instituto de Química que direta ou indiretamente contribuíram na realização desta Dissertação.

Ao Edgar pelos desenhos.

Aos amigos do Instituto de Química, em especial ao César Reis, Paulo, Billy e Nívea.

ESTE TRABALHO DE
MESTRADO FOI DESENVOLVIDO COM
RECURSOS DO PROJETO TEMÁTICO

FAPESP 90/3647-1.

RESUMO

O estudo das condições de extração líquido-líquido por Fase Única de molibdênio no sistema água-etanol-clorofórmio mostrou que uma Fase Única na proporção de 6 mL + 12 mL + 4 mL em água:etanol:clorofórmio, contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de α -benzoinoxima (ABO), permite uma eficiência de aproximadamente 90% de extração. A quebra das fases foi efetuada adicionando-se a Fase Única sobre 50,0 mL de água, à temperatura ambiente, e procedendo-se uma pequena agitação na interface das soluções após o seu rompimento. Esta melhor eficiência na extração foi observada mantendo-se o pH de Fase Única ao redor de 2,0 unidades. A adição de sais e ácidos na água de separação, assim como a adição de oxidantes (H_2O_2 e persulfato) à Fase Única, não aumentaram a eficiência da extração. A concentração de ABO tem uma influência significativa na eficiência de extração. Utilizando-se $4,11 \times 10^{-5}$ moles/kg do complexante obteve-se aproximadamente 30 % de extração, enquanto que com $4,11 \times 10^{-3}$ moles/kg, como já mencionado, obteve-se 90%.

A reação entre o molibdênio e o tiocianato foi avaliada nos sistemas homogêneos de solventes água-etanol-clorofórmio, água-etanol-acetona e água-acetona-clorofórmio. A função entre a composição da mistura e a absorvância obtida no comprimento de onda máximo (resposta) foi encontrada executando-se Planejamentos Experimentais com Misturas. A composição de 13% m/m em água, 42% m/m em clorofórmio e 45% m/m em etanol foi escolhida como meio de reação para a determinação de molibdênio com tiocianato.

Nesta composição e na presença de 0,016 mol/L de α -benzoinoxima (ABO), foi verificada a influência de cada reagente (NH_4SCN , $SnCl_2$, ácido ascórbico, Fe(II) e HCl) na reação, ao nível de 1,0 $\mu g/mL$ de molibdênio. Concentrações ao redor de 0,034 mol/L de ácido ascórbico; 0,24 mol/L de NH_4SCN ; $5,3 \times 10^{-3}$ mol/L de $SnCl_2$; 0,057 mol/L de HCl e $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L de Fe(II) são preferidas para que o melhor resultado seja obtido, com maiores estabilidade e sensibilidade, em 462 nm. Foi necessário empregar uma mistura de redutores (ácido ascórbico e $SnCl_2$)

devido a instabilidade na leitura de absorvância na ausência de ácido ascórbico e uma lenta formação do complexo entre o molibdênio e tiocianato na ausência de SnCl_2 . A presença de Fe(II) é indispensável para a obtenção de uma resposta mais sensível, tendo sido verificada uma queda de 25% no valor da absorvância na ausência deste íon.

A construção de uma curva de calibração executando-se a extração por Fase Única e posterior determinação do molibdênio com tiocianato na mistura de solventes (13% m/m em água, 42% m/m em clorofórmio e 45% m/m em etanol) resultou em uma equação igual a $\text{Abs} = aC_{\text{Mo}} (\mu\text{g/mL}) + b$ onde $a = 0.142$; $b = 0.005$ sendo $r^2 = 0.9999$, com linearidade no intervalo de concentração entre 0,1 $\mu\text{g/mL}$ a 8,0 $\mu\text{g/mL}$, que corresponde ao intervalo de 2,5 μg a 200 μg de molibdênio inicialmente adicionados à Fase Única.

Verificou-se o efeito de interferência de Cr(VI) , V(V) , W(VI) e Fe(III) no método de determinação e no método de extração. Notou-se que o Cr(VI) e o W(VI) apresentaram as maiores fontes de interferência.

O emprego deste procedimento de extração foi testado analisando-se duas amostras de aço, sendo um deles material padrão de referência (SRM 160b - NIST). Nestas análises foram adicionados Fe(II) e fosfato à Fase Única como agentes mascarantes para Cr(VI) e W(VI) , respectivamente. Os resultados obtidos puderam ser comparados favoravelmente com os medidos por Absorção Atômica.

O procedimento de extração de Mo(VI) por Fase Única usando α -benzoinoxima vem sendo aprimorado para aplicação em análise de plantas.

ABSTRACT

The color intensity developed by the reaction between molybdenum and thiocyanate ions in homogeneous ternary systems of solvents was evaluated by Mixture Experimental Designs. These studies, involving the ternary systems water-ethanol-chloroform, water-ethanol-acetone and water-acetone-chloroform, were performed by measuring the maximum Absorbance (response) observed for each homogeneous solution tested. Thus, a reaction medium composed by H₂O (13% m/m), CHCl₃ (42% m/m) and CH₃CH₂OH (45% m/m) was chosen for the determination of molybdenum by the thiocyanate method.

Using this solvent composition and 0.016 mol/L of α -benzoinoxime (ABO), the influence of NH₄SCN, SnCl₂, ascorbic acid, Fe(II) and HCl on the reaction Mo-SCN were studied, at a molybdenum level of 1 μ g/mL. The best working conditions were achieved using concentrations (in mol/L) of 0.034, 0.24, 5.3×10^{-3} , 0.057 and 2.0×10^{-4} of ascorbic acid, NH₄SCN, SnCl₂, HCl, and Fe(II), respectively, measuring the absorbance at a fixed wavelength of 462 nm. A mixture of ascorbic acid and stannous chloride was used as reducing agent, in order to eliminate the signal instability due to the slow formation of the Mo-SCN complex in the absence of a reducing medium. Higher sensitivities were observed when Fe(II) ions were present in solution.

The best single-phase extraction condition for molybdenum, using ABO as extractant was obtained by using a H₂O/CH₃CH₂OH/CHCl₃ homogeneous mixture of 6:12:4 mL with 8.8×10^{-5} moles of ABO, at a single-phase pH (pH_{SP}) of 2.0. This provided an extraction efficiency of 90%. The phase breakdown was done by adding this single-phase solution to 50.0 mL of water at the ambient temperature (~ 25 °C), followed by a rapid stirring at the solution interface. The extraction efficiency is not increased by addition of salts, acids and/or oxidizing agents such as H₂O₂ or persulphate to water. On the other hand, changing the ABO concentration from 4.11×10^{-5} mol/kg to 4.11×10^{-3} mol/kg, in this single-phase, the extraction yield is increased from 30% to 90%.

The calibration curve [$A = 0.005 + 0.142 C_{\text{mo}}$ ($\mu\text{g/mL}$); $r^2 = 0.9999$], involving both the extraction and measurement procedures, is linear from 0.1 to 8.0 $\mu\text{g/mL}$ of Mo (corresponding to 2.5 μg to 200 μg of Mo in the single phase).

The interference of Cr(VI), V(V), W(VI) and Fe(III) on both the extraction and determination was also studied. Cr(VI) and W(VI) presented the major interfering effects.

The extraction/determination procedure proposed was tested using two stainless steel samples, by adding Fe(II) and phosphate as masking agents for Cr(VI) and W(VI), respectively. The results compared favourably with those obtained by atomic absorption measurements.

The single-phase extraction of molybdenum herein proposed can also be improved for plant analysis.

Índice

	página
Introdução	1
Revisão Bibliográfica	3
Extração Líquido-Líquido Convencional	3
Extração Líquido-Líquido de Molibdênio	5
Métodos de Determinação de Molibdênio	6
Extração por Fase Única	11
Planejamento Experimental	14
Planejamento Fatorial	15
Experimentos com Misturas	22
Parte Experimental	32
Avaliação Qualitativa do Sistema de Extração	32
Estudo do Método de Determinação com Tiocianato em Meio Homogêneo	36
Avaliação Quantitativa do Sistema de Extração	40
Estudo de Interferentes	47
Aplicação do Método em Análise de Aços	48
Resultados e Discussões	50
Referências Bibliográficas	85
Apêndice 1: Soluções e reagentes utilizados	95
Apêndice 2: Resultados das titulações de fases nos sistemas água-etanol-clorofórmio e água-acetona-clorofórmio	101
Apêndice 3: Resultados obtidos para os cálculos da escolha do modelo (linear, quadrático e cúbico) para os sistemas água-etanol-clorofórmio, água-etanol-acetona e água- acetona-clorofórmio. Cálculos dos erros relacionados a cada termo do modelo ajustado. Cálculo da falta de ajuste dos modelos	105

INTRODUÇÃO

As propriedades, interações e reações do elemento molibdênio são objeto de estudo em vários ramos da ciência. A sua utilização em pigmentos, aços, catalisadores, fertilizantes, etc, é de importância vital para a obtenção das características desejadas nos respectivos produtos [1].

Em Química Analítica uma série de métodos espectroanalíticos são apresentados para a determinação de molibdênio. Apesar das inúmeras diferenças entre eles, a separação prévia do molibdênio antes da sua determinação é quase sempre necessária. A extração com α -benzoinoxima é muito utilizada para este fim, devido à sua alta seletividade onde, após a separação, o elemento pode ser determinado por diversas técnicas, dentre elas a espectrofotometria. O tiocianato, por sua vez, é muito utilizado tanto para determinação direta através da medida de absorbância do complexo extraído, como para concentração e separação do elemento para posterior quantificação [2-6].

Com o desenvolvimento instrumental, as determinações tornaram-se rápidas, precisas e exatas; contudo, o tratamento prévio da amostra muitas vezes é demorado, refletindo no tempo dispendido na análise. Como o método de extração por Fase Única proposto por Martins [7] apresenta a simplicidade e praticidade de execução como algumas de suas principais características, a sua utilização na extração de molibdênio pode trazer vantagens no tratamento da amostra.

Como a extração convencional de molibdênio com α -benzoinoxima é feita com clorofórmio o sistema água-etanol-clorofórmio utilizado por Seron [8] para a extração por Fase Única de Al, Fe, Cu e Zn pode ser adequado também para o molibdênio. Leygue-Alba [9] estudou a extração de molibdênio por Fase Única com tiocianato no sistema água-etanol-álcool isoamílico. Para um nível de 500 μg de molibdênio, conseguiu cerca de 96% de extração com adição de redutores à Fase Única, mostrando em seus estudos a extração de complexos de molibdênio em diferentes estados de oxidação.

Nos procedimentos de extração por Fase Única, após a separação de fases, procede-se comumente à destruição da matéria orgânica para posterior determinação do metal de interesse. Martins [7] já havia mencionado a possibilidade da medida direta na fase orgânica extraída através de espectrometria de Absorção Atômica, tendo Capri Neto [10] executado alguns testes preliminares neste sentido. Com base nestes estudos prévios procuramos então desenvolver um método espectrofotométrico que permitisse a determinação de molibdênio sem a necessidade de destruição da matéria orgânica.

A proposta desta Dissertação de Mestrado foi a de avaliar a extração por Fase Única de molibdênio no sistema água-etanol-clorofórmio com α -benzoinoxima, buscando um método mais prático, simples e rápido para a extração e determinação deste elemento, sem a necessidade de destruição da matéria orgânica.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Todo procedimento analítico compreende as seguintes etapas: amostragem, tratamento prévio (abertura), determinação e análise dos dados obtidos. Na maioria das vezes o tratamento prévio da amostra é lento, comprometendo a suposta rapidez da determinação e análise dos dados. Geralmente, dentre os mais diversos tratamentos prévios das amostras, podemos destacar a digestão e a separação do elemento de interesse dos demais componentes, deixando o sistema químico em condições apropriadas à sua detecção quantitativa.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL

Uma das técnicas mais utilizadas para a separação do elemento de interesse dos demais componentes de uma matriz tem sido a extração por solventes.

A extração por solventes ou extração líquido-líquido é baseada no princípio de que um soluto pode se distribuir entre dois solventes imiscíveis, um dos quais é usualmente a água e o outro um solvente orgânico tal como o benzeno, o tetracloreto de carbono ou o clorofórmio. Em certos casos, o soluto pode ser transferido completa ou parcialmente para a fase orgânica. A técnica pode ser usada para propósitos de preparação, purificação, concentração, separação e análise [11].

O estudo e a avaliação dos sistemas de extração são feitos preferencialmente de duas maneiras [11-13]. Na primeira a relação entre a concentração da espécie extraída (S) na fase orgânica e sua concentração na fase aquosa define o coeficiente de distribuição (D), onde:

$$D = \frac{\text{Concentração total da espécie S na fase orgânica}}{\text{Concentração total da espécie S na fase aquosa}} = \frac{[S]_{\text{org.}}}{[S]_{\text{aq.}}}$$

Na segunda, a relação percentual da quantidade S extraída na fase orgânica com a quantidade total inicialmente adicionada na fase aquosa representa a porcentagem de extração E, onde :

$$E = \%E = \frac{[S]_{\text{org.}}}{[S]_{\text{aq.}} + [S]_{\text{org.}}} \times 100$$

Com relação aos sistemas de extrações existentes muitas classificações vem sendo utilizadas e sugeridas. Algumas destas são baseadas no tipo de reação que governa a transferência de espécies inorgânicas da fase aquosa para a fase orgânica [11], outras no tipo do solvente ou extrator usado [11] e algumas classificam os sistemas em termos dos tipos de compostos químicos envolvidos [12]. Vários autores [11-13] concordam que nenhuma destas classificações pode ser muito rígida , já que na maioria dos sistemas de extração mais que uma reação acontecem simultaneamente, dissociações iônicas e agregações moleculares frequentemente complicam o equilíbrio das extrações e alguns extratores pertencem a mais que uma classe, dependendo das condições experimentais. Em uma destas classificações [11] quatro sistemas principais são distinguidos:

- I. Distribuições de moléculas simples entre as fases. Por exemplo: I₂, HgCl₂ etc.
- II. Extração pela formação de complexos. Por exemplo as extrações existentes com agentes quelantes, oximas, ácidos carboxílicos, etc.

III. Extração por solvatação, extração de ácidos pela solvatação do íon hidrogênio e extração de sais por solvatação dos cations metálicos.

IV. Extração por formação de par-iônico.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MOLIBDÊNIO

Apesar do grande número de sistemas de extração apresentados para a extração de molibdênio [2,14], os que envolvem complexação com α -benzoinoxima e a formação do par iônico com tiocianato vêm sendo os mais extensivamente usados. A separação do molibdênio de matrizes com alta concentração de ferro(III) através da extração com α -benzoinoxima é mais indicada [2,15,16]. Já o método de extração com tiocianato permite, além de uma separação prévia, a determinação do molibdênio espectrofotometricamente na fase extraída [2].

A α -benzoinoxima, que pertence a série da acyloinoxima por conter o grupo $\{=C(OH)C=NOH-\}$, é um reagente altamente seletivo para molibdênio. O grupo oxima aumenta a acidez do grupo álcool fazendo o complexante agir geralmente como um ligante bidentado [12]. O solvente preferido para a execução da extração é o clorofórmio [2,14-16] e aparentemente a relação entre molibdênio e α -benzoinoxima ocorre na razão 1:2 no composto bis(α -benzoinoximato)dioxomolibdênio^{VI}, cuja fórmula química é $MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$ [17].

A quantidade de molibdênio extraído com α -benzoinoxima vêm sendo determinada por vários métodos de análise, dentre eles o radioquímico [18,19], catalítico com detecção espectrofotométrica [15,16], espectrofotométrico [20-23], espectrométrico por absorção atômica [24], etc.

Os elementos que mais interferem na extração de molibdênio com α -benzoinoxima são o tungstênio(VI), o crômio(VI) e o vanádio(V) [2,12-14]. A adição de Fe(II) ou um agente redutor similar evita a interferência de crômio e vanádio. A

interferência de tungstênio é eliminada com adição de fosfato ao meio de extração. Algumas vezes, no entanto, a extração de molibdênio e tungstênio simultaneamente de matrizes com grandes quantidades de Fe(III) é desejada e feita com sucesso, usando α -benzoioxima como reagente extrator [2,14,25].

Se por um lado o método de extração de molibdênio com α -benzoioxima é utilizado única e exclusivamente para separação, o de extração com tiocianato mostra-se muito usado tanto para separação como para determinação [2,3,14,26]. O extenso uso do íon tiocianato nos processos de extração está relacionado com o fato deste se ligar no átomo central do metal através do nitrogênio ou através do enxofre, dependendo da natureza do metal e das condições de extração. Isto possibilita a formação de complexos extraíveis com um grande número de metais [26].

Com relação ao molibdênio a extração é usualmente executada com soluções de KSCN ou NH_4SCN contendo HCl ou H_2SO_4 [2]. A extração do molibdênio depende da acidez e da concentração de tiocianato [2]. A extração completa é frequentemente observada em concentrações de ácido de 1-4 mol/L e em concentrações de tiocianato de 0,1-0,5 mol/L [2]. A extração do molibdênio é usualmente executada na presença de SnCl_2 e o complexo laranja-avermelhado extraído tem o máximo de absorção na região de 470 nm, sendo que a posição exata depende da natureza do solvente [26]. Estudos mostram que o Molibdênio neste complexo apresenta-se como Mo(V) [2,26].

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

Como a extração de Molibdênio com tiocianato é um dos métodos de determinação mais aceitos e considerado superior a outros como o do Ditiol (após pré extração) [27], o da Rodamina B (procedimento do par iônico em solução aquosa) [28] e também o de Ácido rubeânico (reação catalítica) [29], pelo menos para matrizes biológicas e geológicas [30], poderíamos acreditar que este seria um sistema bem comportado

quimicamente. Entretanto, como o molibdênio pode se apresentar com números de coordenação de até 12, dependendo do tipo de ligante envolvido [1] e com vários possíveis estados de oxidação (de II a VI), os equilíbrios e reações envolvidas na formação de seus complexos tornam-se muitas vezes de difícil tratamento, mesmo em um sistema de extração e determinação de molibdênio usando tiocianato.

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

As colorações obtidas no método do tiocianato vão de âmbar a laranja avermelhado, por redução do molibdênio VI com os mais variados agentes redutores, tais como: cloreto de estanho (II), cloreto de cobre (I), ácido ascórbico, ácido ascórbico com cloreto de cobre (I), etc. O tipo de mecanismo de redução envolvido é tratado separadamente. No caso do uso do cloreto de estanho (II), propõe-se uma redução rápida do Mo(VI) para Mo(IV) e um posterior desproporcionamento para Mo (V) e Mo(III), onde apenas as espécies de Mo(V) formariam compostos coloridos com tiocianato [2].

Da mesma forma que para os redutores, inúmeros solventes podem ser usados na extração deste metal (álcoois, ésteres, éteres e cetonas), sendo que os preferidos são o álcool isoamílico (isopentílico)(p.e. 131 °C) e éter isopropílico (p.e. 68 °C) cujas solubilidades em água a temperatura ambiente são de 2.8 mL/100 mL e de 1,2 mL/100 mL, respectivamente [2].

Outro fator interessante neste método de extração e de determinação de molibdênio é o aumento de intensidade de coloração quando se adiciona ferro (II), sendo cloreto de estanho (II) o redutor. A formação do complexo $\text{Mo}_2^{\text{III}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]_3$ na ausência de ferro e do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]$ na presença de ferro foram propostos baseando-se na observação de que, quando o ferro está ausente a intensidade de coloração

é de cerca de 65% da obtida quando uma quantidade adequada deste metal esta presente. Aparentemente quantidades equimolares de Mo e Fe são necessárias para se obter a intensidade máxima de coloração [2].

Kolling [31], ao descrever seus estudos sobre a estrutura do complexo de molibdênio(V)-tiocianato extraído em clorofórmio, comenta sobre a complexidade cinética e mecanística da reação de redução de molibdato por cloreto de estanho (II) na presença de tiocianato em meio ácido, destacando a necessidade de um ajuste cuidadoso de muitas variáveis no sistema para se achar uma reprodutibilidade analítica. O uso de misturas de solventes extratores como: álcool isoamílico-benzeno [9], álcool isoamílico-tetracloro de carbono [32] e n-butanol-tolueno [33] vêm sendo utilizadas para se obter procedimentos analíticos mais reprodutíveis. Outra variação utilizada no procedimento de extração, com o intuito de aumentar a sensibilidade, é a redução da quantidade do solvente extrator para 1 mL ou menos [32]. A utilização de misturas de redutores tais como hidroxilamina e cloreto de estanho (II) [9] e o tratamento prévio do(s) solvente(s) utilizados, por eluição através de uma coluna de sílica gel, para remover traços de espécies oxidantes (possivelmente peróxidos, que causariam alterações na leitura pela reoxidação do complexo $\text{Fe}[\text{MoO}(\text{CNS})_3]$ formado) [33], melhoram a estabilidade do complexo formado com o tempo.

Além do método de determinação espectrofotométrico utilizando o complexo extraível de molibdênio com tiocianato, inúmeras outras metodologias vêm sendo igualmente aplicadas. Por exemplo a espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite para a avaliação de molibdênio extraível e total em solos e lodo de esgoto [34], onde as amostras de solos e lodo são tratadas com acetato de amônio ou água régia (3:1 em HCl e HNO_3) e levados para a determinação.

Parsley [35] descreve um método para determinação de cobre, cobalto, selênio e molibdênio em fígado bovino onde, após a digestão ácida da amostra, os elementos são complexados com pirrolidinaditiocarbamato de amônio e extraídos com

clorofórmio. Após nova digestão determina-se o cobre por espectrometria de Absorção Atômica com chama e o cobalto, o selênio e o molibdênio com forno de grafite.

Sanchez et al [3] determinaram molibdênio em amostras de aços, de solos, de fertilizantes e de produtos farmacêuticos por espectrometria de Absorção Atômica com chama de acetileno-óxido nitroso onde, após a preparação das amostras, procederam a extração do metal com ácido 5,5'-metileno-disalicílico-hidroxiâmico em metil isobutil cetona. O complexo extraído foi colocado na presença de íons tiocianato em meio ácido contendo cloreto de estanho (II) como redutor. Assim, formaram espécies de molibdênio e tiocianato na fase orgânica de metil isobutil cetona e esta, por sua vez, foi aspirada para a chama.

Donaldson [24] utilizou a espectrometria de Absorção Atômica com chama de ar-acetileno para determinação de molibdênio em óxidos, ferro e aços, sendo que esta análise foi feita após o tratamento inicial das amostras e extração do metal com α -benzoinoxima. Quando se observou a interferência do tungstênio neste procedimento, o autor sugeriu e mostrou a viabilidade de uma reextração do molibdênio com solução de etil xantato de potássio tomando o complexo púrpura avermelhado do metal com xantato para a determinação.

Saran et al [36] procederam a extração de metais pesados (Cu, Pd, Ni, Fe, Cr, Co e Mo) com 5-(2'-carbometoxifenil)azo-8-quinolinol em metil isobutil cetona, de amostras de águas naturais. A fase orgânica é separada e analisada por espectrometria de Absorção Atômica com chama de ar-acetileno para Cu, Pb, Ni, Fe, Cr e Co e com chama de acetileno-óxido nitroso para molibdênio.

A espectrometria de plasma para a determinação de molibdênio também vem sendo usada. Shcherbinina et al [37] determinaram Mo, V, Zr e Cr em águas do mar por espectrometria de emissão atômica de plasma de argônio acoplado indutivamente (I.C.P.) após pré-concentração destes metais com um adsorvente desenvolvido pelo autor e denominado Poliorgs VII M. Brennan e Svehha [38] executaram estudos para a determinação de B, Cu, W, Zn e Mo por espectrometria de emissão óptica

de plasma com corrente contínua (D.C.P.-O.E.S.), acoplado a um sistema de análise por injeção em fluxo (F.I.A.) avaliando o uso de solventes orgânicos como carregadores.

Outros métodos de determinação de molibdênio são os que utilizam a propriedade catalítica do metal para uma dada reação. Por exemplo, a reação entre iodeto e peróxido de hidrogênio é catalisada por molibdênio e pode-se proceder à determinação espectrofotometricamente [15,16]. Tais métodos catalíticos rendem alta sensibilidade mas necessitam de uma separação prévia do metal por não serem seletivos, além do que o tempo da medida deve ser muito bem controlado, daí o interesse no uso de métodos por injeção em fluxo para a execução da metodologia.

O método espectrofotométrico mais aceito, como já destacamos, é o da extração do molibdênio com tiocianato seguido pelo de extração com ditiol [2]. Várias outras metodologias são desenvolvidas com o intuito de melhorar a praticidade, sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade da determinação espectrofotométrica de molibdênio [23,39-41].

Duas metodologias analíticas entre as inúmeras para a determinação espectrofotométricas de molibdênio chamaram-nos a atenção. São elas a que utiliza a formação do complexo entre molibdênio e quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxi-flavona) no meio água-etanol-clorofórmio contendo α -benzoinoxima [20] e a que utiliza a formação do complexo entre o metal e tiocianato no meio 60% em acetona [42,43].

A reação com Quercetina permite a determinação de molibdênio sem a necessidade da destruição, por digestão, do complexo formado pelo metal e α -benzoinoxima extraído em clorofórmio. O inconveniente desta reação é que a concentração de α -benzoinoxima deve ficar entre 0,002% m/v e 0,004% m/v. Assim, após a extração do molibdênio, necessita-se de uma série de diluições para se proceder à determinação. A quantidade de metal no início da metodologia deve estar entre 0,05 mg e 5,0 mg para que, após as diluições necessárias, possa se obter as concentrações desejadas de molibdênio e de α -benzoinoxima para se proceder a reação com Quercetina (obtendo uma linearidade de 0,12 à 1,8 $\mu\text{g/mL}$ na solução final). Por outro lado a determinação com

tiocianato em meio 60% de acetona nos pareceu um procedimento simples e rápido podendo ser avaliado também na presença de α -benzoinoxima no meio água-etanol-clorofórmio.

EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA

Técnicas de extração que utilizam montagem de uma fase homogênea em algum instante da metodologia, vêm sendo desenvolvidas há algum tempo. Murata e Ikeda [44] tomaram uma mistura de água e carbonato de propileno, imiscíveis à temperatura ambiente mas que, torna-se uma só fase líquida quando aquecida a 70 °C e, obtiveram uma total separação de fases após resfriamento e centrifugação a temperatura ambiente. Com este procedimento mostraram a extração de Fe (III) com tenoiltrifluoroacetona [45] e utilizaram apenas agitação e centrifugação à temperatura ambiente para executarem a extração de molibdênio (VI) de uma solução ácida com o carbonato de propileno [46]. Belcher et al [47] formaram uma solução líquida ternária, composta por etanol, íons metálicos (Cu(II), Ni(II), Pd(II) e Pt(II)) em solução aquosa e solvente orgânico contendo os complexantes (β -dicetonas, monotio- β -dicetonas, bidentado e tetradentado- β -cetoaminas). Uma vez preparada a solução eles provocaram a separação de fases ou pela adição de água ou também com uma lenta evaporação da solução ternária, até o excesso de água provocar a separação. Posteriormente fizeram a separação dos quelatos metálicos, obtidos na fase orgânica, por cromatografia gasosa.

Martins [7] propôs a técnica de extração por Fase Única, demonstrando a sua viabilidade e potencialidade para fins analíticos na separação de íons metálicos. Diante disto, em uma série de trabalhos, foram estabelecidas várias condições distintas de utilização desta técnica de extração para a separação de vários íons metálicos em solução, conforme mostra a Tabela 1.

Como descreveram da Silva e Martins [58] a técnica da extração por Fase Única consiste em fazer com que uma fase aquosa (A) fique totalmente miscível em um solvente extrator B (ex: benzeno, ciclohexano ou metilisobutilcetona), pela adição de um solvente miscível em A e B, chamado consoluto (C), tal como acetona ou etanol. Após a preparação da solução de Fase Única, o sistema homogêneo é rompido pela adição de um excesso de água, separando-se assim em duas fases líquidas.

Se na fase aquosa (A) possuir-se o(s) ion(s) metálico(s) de interesse e no solvente extrator (B) ou no consoluto (C) possuir-se o complexante desejado, ao se montar a Fase Única propociona-se a reação entre o(s) ion(s) e o complexante, sendo que se consegue executar a extração pelo simples rompimento das fases, ficando-se com a(s) espécie(s) de interesse na fase orgânica, geralmente.

A rapidez e simplicidade da técnica são suas principais vantagens. Como o “contato” entre o metal de interesse e o complexante usado se dá na mesma fase a reação parece ser imediata, diferentemente da extração convencional onde o contato se dá por transferência de massa e a reação depende muitas vezes de intensa agitação por um certo período de tempo. Entretanto, as desvantagens da técnica estão no fato de que soluções concentradas de qualquer sal não podem ser usadas indiscriminadamente e de que algumas espécies tais como sulfatos, fosfatos e EDTA apresentam solubilidade reduzida nestes meios de Fases Únicas [7,58].

TABELA 1: Trabalhos desenvolvidos para o estudo da técnica de extração por Fase Única

Sistemas Ternários	Complexantes	Íons de Interesse e principais estudos	Referências
água-etanol-álcool amílico	Tiocianato	Mo	9
água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)	TTA	Fe, Cu, Co	7
água-acetona-benzeno	AA	Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu	48
água-etanol-MIC (ou ciclohexano)	TTA	Ni. Estudo de diversas bases na enolização do TTA	10
água-etanol-MIC/ciclohexano 1:1	TTA	FeIII, CuII, NiII, CoII, ZnII e PbII. Estudo de precipitação em Fase Única	49
água-etanol-MIC	TTA	Fe, Co, Ni, Cu e Pb	50
água-etanol-MIC	TTA	CrIII e MnII. Uso de Trietanolamina para acertar o pH_{FU}	51
água-etanol-MIC	TTA	Fe, Co, Ni e Cu. Diferentes composições de solução de separação	52
água-etanol-clorofórmio	8-hidroquinolina	Al, Fe, Cu e Zn	8
água-etanol-MIC	TTA	Y, La, Pr, Eu e Gd	53
água-etanol-MIC	TTA	Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y. Separação de Terras Raras de Monozita	54
água-etanol-MIC	TTA	Cu, Co e Ni. Técnica de Bloqueio.	55
água-acetona-benzeno	TTA	Fe e Cu. Estudo de Sinergismo para Co, Ni, Zn e V.	56
água-etanol-MIC	TTA	Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb. Reextração líquido-líquido convencional	57

TTA: Tenoiltrifluoroacetona, AA: Acetilacetona e MIC: Metil isobutil cetona.

No estudo da técnica de extração por Fase Única alguns fatores devem ser avaliados, dentre eles a concentração do complexante, o efeito salino, a temperatura da água de separação, etc. Destes no entanto o pH requer um comentário especial. Sendo a Fase Única uma mistura de solventes, a medida do pH não pode ser representada apenas como uma simples medida da concentração hidrogeniônica em fase aquosa. Martins [7] propôs, então, uma escala de trabalho arbitrária onde utiliza a mesma escala usual de 0 a 14, que é contudo, apenas uma outra escala relativa. Esta nova escala é chamada de pH na Fase Única (representada por pH_{FU}) e através dela a maior ou menor concentração hidrogeniônica na solução de Fase Única pode ser avaliada sem a necessidade de conhecer o seu valor convencional. Isto é possível pois titulações ácido-base em Fase Única mostram que o eletrodo de vidro responde apenas à concentração hidrogeniônica, sem a influência de íons que porventura venham a ser utilizados no procedimento de extração e que poderiam trazer problemas (mais especificamente Na^+ e NH_4^+) [7].

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Alguns métodos estatísticos vêm sendo apresentados [59,60] com o intuito de ajudar na preparação e execução dos experimentos e tratamento dos dados obtidos seja em escala laboratorial ou industrial. Devido às inúmeras variáveis envolvidas nos sistemas em estudo, podem ocorrer efeitos sinérgicos ou antagônicos entre elas e, dependendo do caso, levar o experimentalista a utilizar em seus experimentos condições que não rendem os melhores resultados para aquele dado sistema.

Planejamento Fatorial.

Segundo Box, Hunter e Hunter [59] “A pesquisa científica é um processo de aprendizado direcionado. O objetivo dos métodos estatísticos é fazer o processo tão eficiente quanto possível”.

No desenvolvimento de um planejamento fatorial para um dado sistema, o experimentalista seleciona um número fixo de variáveis (Fatores) de seu interesse (p.e. concentração, temperatura, tipo de reagente, modo de execução do experimento, etc) e também um número fixo de “níveis” para estas variáveis; por exemplo para a temperatura poderia avaliar 0 °C, 20 °C, ..., 100 °C. Se há l_1 níveis para a primeira variável, l_2 para a segunda, e l_k para a k -ésima, o arranjo completo $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$ de experimentos é chamado de um fatorial $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$. Por exemplo, um fatorial $2 \times 3 \times 5$ requer $2 \times 3 \times 5 = 30$ tratamentos, e um $2 \times 2 \times 2 =$ fatorial 2^3 requer 8 tratamentos [59]. Os fatoriais nos quais cada variável ocorre em apenas dois níveis são especialmente eficientes para avaliar um sistema em estudo pois requerem relativamente poucos experimentos por fatores estudados. A interpretação dos resultados obtidos por estes fatoriais pode ser efetuada usando-se aritmética simples e, apesar dos tratamentos não serem capazes de explorar totalmente e completamente uma região no espaço dos fatores, indicam a maior tendência e a melhor direção para posteriores experimentos.

Um exemplo clássico para a compreensão do uso desta técnica de planejamento fatorial em dois níveis é apresentado por Box, Hunter e Hunter [59], onde um fatorial 2^3 é executado para a investigação de uma planta piloto.

Neste exemplo estuda-se a influência de duas variáveis quantitativas (temperatura e concentração) e uma variável qualitativa (tipo de catalisador) com relação a uma resposta obtida (rendimento químico). Na Tabela 2 mostram-se os resultados obtidos para cada condição experimental usada, onde os sinais menos (-) representam os níveis baixos e os mais (+) os níveis altos para as variáveis quantitativas (temperatura e concentração). Para a variável qualitativa (catalisador) foi atribuído sinal (-) para o tipo A e (+) para o tipo B.

TABELA 2: Dados do Fatorial 2^3 , exemplo da planta piloto. Box. Hunter e Hunter [54].

Condições Testadas Número	Temperatura (°C) T	Concentração (%) C	Catalisador (A ou B) K	Replicatas (gramas)		Rendimento (gramas) $Y_{\text{médio.}}$
a. unidades originais das variáveis						
1	160	20	A	59	61	60
2	180	20	A	74	70	72
3	160	40	A	50	58	54
4	180	40	A	69	67	68
5	160	20	B	50	54	52
6	180	20	B	81	85	83
7	160	40	B	46	44	45
8	180	40	B	79	81	80
b. unidades em código das variáveis.						
1	-	-	-	59	61	60
2	+	-	-	74	70	72
3	-	+	-	50	58	54
4	+	+	-	69	67	68
5	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	81	85	83
7	-	+	+	46	44	45
8	+	+	+	79	81	80
	Temperatura (°C)		Concentração (%)		Catalisador (A ou B)	
	(-) 160		(-) 20		(-) A	
	(+) 180		(+) 40		(+) B	

De posse dos resultados apresentados na Tabela 2 passamos a verificar a influência da passagem de cada variável do nível baixo (-) para o nível alto (+) na resposta obtida. Este efeito, chamado de efeito principal, é calculado pela subtração entre a média obtida para as respostas no nível (+) e a do nível (-) em cada condição dos demais fatores:

Medidas individuais do efeito da mudança da Temperatura de 160 °C para 180 °C.	Condição na qual a comparação é feita.	
	Concentração (C)	Catalisador (K)
$R_2 - R_1 = 72 - 60 = 12$	20	A
$R_4 - R_3 = 68 - 54 = 14$	40	A
$R_6 - R_5 = 83 - 52 = 31$	20	B
$R_8 - R_7 = 80 - 45 = \underline{35}$	40	B
92		

Efeito da temperatura ($T = 23$), é a medida do efeito médio da temperatura sobre todas as outras variáveis.

Da mesma forma o efeito principal da concentração ($C = -5$) e do catalisador ($K = 1.5$) são calculados. Pode-se verificar que o efeito principal para cada variável é a diferença entre duas médias:

$$\text{Efeito principal} = Y_+ - Y_-$$

onde Y_+ é a média das respostas para o nível mais e Y_- é a média das respostas para o nível menos. Então

$$\text{Efeito da Temperatura} = T = \frac{72 + 68 + 83 + 80}{4} - \frac{60 + 54 + 52 + 45}{4} = 75,75 - 52,75 = 23$$

$$\text{Efeito da Concentração} = C = \frac{54 + 68 + 45 + 80}{4} - \frac{60 + 72 + 52 + 83}{4} = 61,75 - 66,75 = -5$$

$$\text{Efeito da Catalisador} = K = \frac{52 + 83 + 45 + 80}{4} - \frac{60 + 72 + 54 + 68}{4} = 65,0 - 63,5 = 1,5$$

O efeito de interação entre dois fatores, por exemplo temperatura e catalisador, pode ser avaliado tomando-se a média do efeito da temperatura com o catalisador A e a média do efeito da temperatura com o catalisador B. Por convenção, metade desta diferença é chamada de interação entre a temperatura e o catalisador, em símbolos Interação T x K:

Catalisador	Média do efeito da Temperatura
(+) B	33
(-) A	<u>13</u>
Diferença	20

$$\begin{aligned} \text{Interação T x K} &= 20/2 = 10 = 1/4 (y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) = \\ &= \frac{y_1 + y_3 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_2 + y_4 + y_5 + y_7}{4} \end{aligned}$$

Seguindo-se o mesmo tipo de raciocínio temos que,

Interação T x C = 3/2 = 1,5 e Interação C x K = 0/2 = 0 ou

$$\text{Interação T x C} = \frac{y_1 + y_4 + y_5 + y_8}{4} - \frac{y_2 + y_3 + y_6 + y_7}{4}$$

$$\text{Interação C x K} = \frac{y_1 + y_2 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_3 + y_4 + y_5 + y_6}{4}$$

A interação entre os três fatores por sua vez pode ser avaliada considerando-se por exemplo a interação entre a T x C. Duas medidas de interação entre T x C são avaliadas no experimento, para cada catalisador.

Interação T x C com catalisador B (+):

$$\frac{(y_8 - y_7)}{2} - \frac{(y_6 - y_5)}{2} = \frac{(80 - 45)}{2} - \frac{(83 - 52)}{2} = \frac{35 - 31}{2} = 2$$

Interação T x C com catalisador A (-):

$$\frac{(y_4 - y_3)}{2} - \frac{(y_2 - y_1)}{2} = \frac{(68 - 45)}{2} - \frac{(72 - 60)}{2} = \frac{14 - 12}{2} = 1$$

A metade da diferença entre as interações T x C nos dois níveis de catalisadores define a interação entre os três fatores, temperatura, concentração e catalisador, indicado como T x C x K. Então:

$$\text{Interação T x C x K} = \frac{2 - 1}{2} = 0,5$$

Um modo mais rápido para o cálculo dos efeitos é usar a Tabela dos coeficientes em contrastes (Tabela 3), sendo que para obtermos os sinais indicados na coluna das interações, multiplicamos as respectivas colunas dos fatores individuais envolvidos nesta interação. Ou seja, a coluna da interação T x K corresponde à multiplicação da coluna T e da coluna K.

Assim para estimarmos a média calculamos pela primeira coluna:

$$(+60 +72 +54 +68 +52 +83 +45 + 80)/ 8 = 514/8 = 64,25 ;$$

para calcularmos o efeito principal de temperatura (T) tomamos da segunda coluna:

$$(-60 +72 -54 +68 -52 +83 -45 +80)/4 = 92/4 = 23,0 ;$$

e a interação T x K da sexta coluna:

$$(+60 -72 +54 -68 -52 +83 -45 +80)/4 = 40/4 = 10,0 ;$$

e assim por diante para os outros fatores.

TABELA 3: Sinais para calcular os efeitos do fatorial 2^3 , exemplo da planta piloto.

Média	T	C	K	TC	TK	CK	TCK	Resposta
+	-	-	-	+	+	+	-	60
+	+	-	-	-	-	+	+	72
+	-	+	-	-	+	-	+	54
+	+	+	-	+	-	-	-	68
+	-	-	+	+	-	-	+	52
+	+	-	+	-	+	-	-	83
+	-	+	+	-	-	+	-	45
+	+	+	+	+	+	+	+	80
DIVISOR								
8	4	4	4	4	4	4	4	

CÁLCULO DO DESVIO PADRÃO DOS EFEITOS ESTIMADOS USANDO OS EXPERIMENTOS EM REPLICATA.

Em geral, se executamos uma série de experimentos "g", com medidas individuais "n_i" sendo i-ésimas replicatas, temos uma estimativa de S_i² da σ² com os graus de liberdade v_i = n_i - 1, a variância global estimada é:

$$S_g^2 = \frac{v_1 S_1^2 + v_2 S_2^2 + \dots + v_g S_g^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_g} \quad (1)$$

com v = v₁ + v₂ + ... + v_g graus de liberdade.

Com apenas n_i = 2 replicatas em cada série de g experimentos, a fórmula para a variância se reduz para S_i² = d_i²/2 com v_i = 1, onde d_i é a diferença entre as observações em duplicata para as i-ésimas séries de experimentos. Então a equação 1 fornece S² = Σd_i²/2g. Usando os dados obtidos do exemplo da planta piloto, onde g = 8, nós temos que S² = 128/(2 x 8) = 8 e S = 2.8 com v = 8 graus de liberdade.

Sendo cada efeito principal e de interação uma estimativa da forma Y₊ - Y₋, onde cada média contém oito observações, a variância de cada efeito (assumindo-os como independentes) é dada por:

$$V(\text{efeito}) = V(Y_+ - Y_-) = [(1/8) + (1/8)]\sigma^2 = (1/4)\sigma^2$$

Em geral, se um total de N tratamentos é feito para conduzir um fatorial de dois níveis ou um fatorial com replicatas, então

$$V(\text{efeito}) = (4/N)\sigma^2$$

Para os dados do exemplo da planta piloto, substituindo σ² pela estimativa S² = 8, a variância de um efeito é [(1/8) + (1/8)]8 = 2 [ou, equivalentemente (4/16) x 8 = 2] então a estimativa do erro padrão para cada efeito é (2,0)^{1/2} = 1,4.

A variância da média por sua vez é σ²/N. Sendo a estimativa do erro padrão da média S/N^{1/2} = 2,8/(16)^{1/2} = 0,7.

Os resultados da análise do planejamento fatorial 2³ tomado como exemplo podem ser apresentados como mostra a Tabela 4.

TABELA 4: Cálculo dos efeitos e erros padrões para o planejamento fatorial 2^3 . exemplo da planta piloto.

EFEITO	Estimativa \pm erro padrão
Média	64.25 \pm 0,7
Efeitos Principais	
Temperatura T	23,0 \pm 1,4
Concentração C	- 5,0 \pm 1,4
Catalisador K	1,5 \pm 1,4
Interações entre dois Fatores	
T x C	1,5 \pm 1,4
T x K	10,0 \pm 1,4
C x K	0,0 \pm 1,4
Interações entre os três Fatores	
T x C x K	0,5 \pm 1,4

A observação destes resultados nos mostra que: apenas os efeitos individuais em destaque T, C e T x K requerem interpretação se compararmos as estimativas com os erros padrões através da distribuição t com oito graus de liberdade. O efeito principal de concentração é - 5,0 \pm 1,4 e parece não haver evidências de interação envolvendo a concentração. Então a concentração (C) tem um efeito de reduzir o rendimento de cerca de cinco unidades ao passar do nível (-) para o nível (+). sendo constante nos níveis testados para as outras variáveis. O efeito da temperatura (T) e do catalisador (K) não podem ser interpretados separadamente devido à grande interação entre estas variáveis.

Experimentos com Misturas. [60, 61]

Em experimentos fatoriais, a resposta varia dependendo da quantidade ou níveis de cada uma das variáveis independentes. Já nos experimentos com misturas as variáveis independentes ou controladas representam quantidades proporcionais da mistura, mais propriamente quantidades relacionadas, onde as proporções são por volume, por massa, ou por fração molar. As proporções dos componentes não são negativas e, se representadas como frações da mistura, sua soma será a unidade. Assim, se o número de componentes em um sistema é indicado por "q" e se a proporção do i-ésimo componente da mistura é representada por x_i , então

$$x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q$$

$$\text{e } \sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1. \quad (2)$$

Como existe esta restrição em experimentos com misturas (que a soma das proporções dos componentes seja igual a unidade), se aumentarmos (ou diminuirmos) a proporção de um componente da mistura, a proporção de pelo menos um dos outros componentes deve diminuir (ou aumentar). Com isto pode-se notar que em experimentos com misturas a região experimental ou o espaço dos fatores de interesse, definidos acima por valores de x_i , é diferente do espaço dos fatores associados aos experimentos fatoriais.

Por exemplo, em um fatorial 2^q onde x_i representam as variáveis e tem valores ± 1 , o espaço dos fatores é uma superfície q-dimensional (quadrado se $q = 2$, cubo se $q = 3$). Por outro lado em experimentos com misturas, o espaço é um simplex regular de $(q - 1)$ -dimensões. Para $q = 2$ componentes, o espaço dos fatores é uma linha reta representada, por exemplo, pelo eixo na horizontal. Para três componentes ($q = 3$), o espaço do fator é um triângulo equilátero e para $q = 4$, o espaço do fator é um tetraedro.

O sistema de coordenadas para o problema de mistura é chamado de sistema simplex de coordenadas. Com três componentes por exemplo (Triângulo equilátero) os vértices do triângulo representam a mistura de componentes puros ou simples e são representados por $x_i = 1, x_j = x_k = 0$ para $i, j, k = 1, 2, 3$ e $i \neq j \neq k$. Os pontos

no interior do triângulo representam as misturas onde nenhum dos componentes está ausente, isto é, $x_1 > 0$, $x_2 > 0$ e $x_3 > 0$. O centro do triângulo corresponde à mistura com proporções iguais (1/3, 1/3, 1/3) para cada um dos três componentes.

Na maioria dos experimentos com misturas, o principal objetivo é estudar o efeito dos componentes em alguma característica medida da mistura (ou resposta) procurando uma ou mais misturas que produzem a “melhor” resposta. Os resultados experimentais são definidos em escala quantitativa e são ditos como sendo o rendimento ou alguma outra propriedade física do produto formado da mistura.

Para alcançar este objetivo usa-se o conceito de superfície de resposta e avalia-se a equação matemática utilizada para representar os resultados obtidos dos sistemas de misturas. Primeiramente assume-se que existe uma relação fundamental

$$\eta = \phi(x_1, x_2, \dots, x_q) \quad (3)$$

a qual define a dependência da resposta η nas proporções x_1, x_2, \dots, x_q de componentes. Assumindo que a função ϕ é contínua, podemos representá-la por uma equação polinomial padrão. Para um sistema contendo q componentes, a função da resposta ϕ na equação (3) é representada como um polinômio de primeiro grau como

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (4)$$

ou o polinômio de segundo grau

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

Em um planejamento experimental consistindo de N tratamentos, o valor observado da resposta será representado por Y_u , assumindo-se que Y_u em u -ésimos tratamentos varia ao redor da média η com uma variância σ^2 para todos $u = 1, 2, \dots, N$. O valor observado, ou medido, contém um erro experimental aditivo ϵ_u

$$Y_u = \eta + \epsilon_u, \quad 1 \leq u \leq N.$$

Os erros experimentais ϵ_u são assumidos como sendo não correlacionados e identicamente distribuídos com média 0 (zero) e variância σ^2 , ou seja,

$$E(\epsilon_u) = 0, \quad E(\epsilon_u^2) = \sigma^2, \quad E(\epsilon_u, \epsilon_{u'}) = 0 \text{ com } u \neq u' = 1, 2, \dots, N.$$

onde o símbolo $E(\)$ representa uma estimativa. Como os erros são considerados tendo média 0, os valores esperados ou valores observados Y_u são $E(Y_u) = \eta$, para todos $u = 1, 2, \dots, N$.

Após as N observações serem coletadas, os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados. Os coeficientes estimados são substituídos, então, no modelo para preverem a resposta em uma dada composição da mistura.

Na prática, para podermos avaliar o espaço experimental de interesse através das equações polinomiais usamos os chamados delineamentos experimentais, sendo que um dos mais usados é o SIMPLEX-CENTROID, pois com um baixo número de tratamentos podemos estimar até mesmo um coeficiente cúbico da equação polinomial. Na Tabela 5 indicamos o delineamento experimental para uma mistura de três componentes através do Simplex-Centroid.

Os experimentos a serem executados são definidos previamente, sabendo-se as proporções de cada mistura a serem testadas, indicadas na Tabela 5, onde além dos experimentos do Simplex-Centroid (1-7), executam-se também experimentos adicionais (8-10), que servem para o cálculo da falta de ajuste do modelo escolhido (este assunto será tratado posteriormente).

Uma vez obtida as respostas em cada ponto do delineamento experimental, tem-se uma forma de ajustar facilmente os dados coletados através de uma forma canônica do polinômio. A forma canônica é derivada aplicando-se a restrição $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ aos termos do polinômio padrão e então simplificando. Por exemplo, para dois componentes sendo x_1 e x_2 , e $x_1 + x_2 = 1$, o modelo de primeiro grau da equação 4 é

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$$

substituindo β_0 por $\beta_0(x_1 + x_2 = 1)$ em η , nós temos

$$\eta = (\beta_0 + \beta_1)x_1 + (\beta_0 + \beta_2)x_2 = \beta_1' x_1 + \beta_2' x_2$$

assim o termo constante β_0 é removido do modelo. Para o modelo de segundo grau da equação 5, além de β_0 por $\beta_0(x_1 + x_2 = 1)$, nós também repassamos x_1^2 por $x_1(1 - x_2)$ e x_2^2 por $x_2(1 - x_1)$ para dar

$$\begin{aligned} \eta &= \beta_0(x_1 + x_2) + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{11}x_1(1 - x_2) + \beta_{22}x_2(1 - x_1) = \\ &= (\beta_0 + \beta_1 + \beta_{11})x_1 + (\beta_0 + \beta_2 + \beta_{22})x_2 + (\beta_{12} - \beta_{11} - \beta_{22})x_1x_2 = \\ \eta &= \beta_1^*x_1 + \beta_2^*x_2 + \beta_{12}^*x_1x_2 \end{aligned}$$

TABELA 5: Delineamento tipo Simplex-Centroid com três pontos de verificação, para a execução de Planejamentos Experimentais com Misturas com três componentes.

Experimentos	PROPORÇÕES		
	Componente 1	Componente 2	Componente 3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

8, 9 e 10: pontos de verificação utilizados no cálculo da falta de ajuste do modelo.

Assim, para representar o modelo de misturas através de um polinômio canônico temos um número de termos menor do que o polinômio padrão de mesmo grau.

Um polinômio canônico de primeiro grau em “q” componentes. é

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (6)$$

para um modelo de segundo grau é

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

e uma fórmula especial, chamada de polinômio cúbico especial, é

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (8)$$

O modelo das equações 6-8 em três componentes. são respectivamente

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3.$$

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3.$$

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3.$$

As estimativas dos coeficientes ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{123}$) nos polinômios canônicos são simples funções dos valores observados da resposta. Agora, se representarmos o valor observado da resposta para o componente “i” apenas (isto é, em $x_i = 1, x_j = 0, j \neq i$) por Y_i e o valor observado da resposta para a mistura binária 50:50 ($x_i = 1/2, x_j = 1/2, x_k = 0$ para todos $i < j < k$) de componentes i e j por Y_{ij} , se coletarmos observações em replicatas r_i e r_{ij} em $x_i = 1, x_j = 0, j \neq i$, e em $x_i = x_j = 1/2, x_k = 0, i < j$, respectivamente, e se as médias das observações são escritas como Y_i^m e Y_{ij}^m , então as fórmulas para calcular os coeficientes estimados b_i e b_{ij} no modelo de segundo grau são encontradas por substituição dos valores Y_i^m, Y_{ij}^m e x_i na equação 7, sendo

$$Y_i^m = b_i(x_i = 1) \text{ e } Y_{ij}^m = b_i(x_i = 1/2) + b_j(x_j = 1/2) + b_{ij}(x_i x_j = 1/4)$$

$$\text{portanto } b_i = Y_i^m \quad i = 1, 2, \dots, q$$

$$b_{ij} = 4Y_{ij}^m - 2(Y_i^m + Y_j^m) \quad i, j = 1, 2, \dots, q \quad (i < j) \quad (9)$$

Seguindo-se o mesmo tipo de procedimento podemos representar a estimativa do termo cúbico do polinômio cúbico especial (equação 8) como

$$b_{ijk} = 27 Y_{ijk}^m - 12(Y_{ij} + Y_{ik} + Y_{jk}) + 3(Y_i + Y_j + Y_k) \quad (i < j < k) \quad (10)$$

As propriedades dos coeficientes estimados das equações 9 e 10 dependem da distribuição do erro aleatório ε_u . Os erros ε_u , $1 \leq u \leq N$, como já dissemos são assumidos para serem não correlacionados e distribuídos identicamente com média zero e variância de σ^2 . A média e a variância das distribuições dos estimados b_i , b_{ij} e b_{ijk} , dado que as observações são coletadas apenas nos pontos do delineamento Simplex-Centroid são:

$$E(b_i) = E(Y_i^m) = \beta_i, E(b_{ij}) = E[4Y_{ij}^m - 2(Y_i^m + Y_j^m)] = \beta_{ij}, E(b_{ijk}) = E[27 Y_{ijk}^m - 12(Y_{ij} + Y_{ik} + Y_{jk}) + 3(Y_i + Y_j + Y_k)] = \beta_{ijk}.$$

$$\text{Var}(b_i) = \text{Var}(Y_i^m) = \sigma^2/r_i, \text{Var}(b_{ij}) = (16\sigma^2/r_{ij}) + (4\sigma^2/r_i) + (4\sigma^2/r_j), \text{Var}(b_{ijk}) = [(27)^2\sigma^2/r_{ijk}] + [(12)^2\sigma^2/r_{ij}] + [(12)^2\sigma^2/r_{ik}] + [(12)^2\sigma^2/r_{kj}] + [(3)^2\sigma^2/r_i] + [(3)^2\sigma^2/r_j] + [(3)^2\sigma^2/r_k].$$

onde E representa estimativa.

O modo de estimar os coeficientes do modelo apresentado é simples, mas quando o número de variáveis começa a aumentar, os cálculos tornam-se demorados e cansativos. Uma boa alternativa é o uso de um programa de computador que calcule os coeficientes estimados. O sistema ARTHUR desenvolvido pelo prof. Bruce Kowalski [62] e adaptado para microcomputadores pelos professores Roy E. Bruns e Ieda S. Scarminio [63] serve a este propósito, assim como para todos os demais cálculos estatísticos utilizados para avaliar o sistema estudado com relação a sua validade. O sistema calcula os coeficientes dos polinômios e suas variâncias por quadrados mínimos seguindo as seguintes fórmulas em notação matricial:

$$b = (X'X)^{-1}X'y \quad \text{e} \quad \text{Var-Cov}(b) = (X'X)^{-1}\sigma^2.$$

onde y é um vetor N x 1 de respostas, X é uma Matrix N x p onde os elementos são as proporções dos componentes da mistura, b é um vetor de p x 1 dos coeficientes a serem estimados.

De posse dos resultados das estimativas dos coeficientes dos modelos de primeiro grau, de segundo grau ou cúbico, obtidos tratando-se os dados dos experimentos seguindo-se o delineamento do Simplex-Centroid, uma questão deve ser solucionada: qual dos modelos ajustados representa melhor o sistema em estudo?

Além de compararmos os valores de cada coeficiente estimado com os respectivos valores de seu erro padrão na forma do teste estatístico de Student, podemos lançar mão da composição de uma Tabela de Análise de Variância (Tabela 6) e avaliar os modelos através do teste F.

Uma outra forma estatística de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo proposto é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado R^2 , sendo sua fórmula:

$$R^2 = 1 - \frac{SQE/SQT}{\sum_{u=1}^N (y_u - y_u^m)^2 / (N - 1)} = 1 - \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - y_u^{aj})^2 / (N - P)}{\sum_{u=1}^N (y_u - y_u^m)^2 / (N - 1)}$$

O coeficiente de correlação múltiplo ajustado é uma medida da redução na estimativa da variância nas observações, devido ao ajuste do modelo de regressão, relativa à estimativa da variância obtida com o modelo simples $Y = Y^m + \varepsilon$.

TABELA 6: Tabela de Análise de Variância.

Fonte da Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Teste F
Regressão (Modelo ajustado)	p - 1	SQR = $\sum_{u=1}^N (y_u^{aj} - y_u^m)^2$	SQR/(p - 1)	$\frac{SQR/(N - P)}{SQD/(p - 1)}$
Resíduo	N - p	SQE = $\sum_{u=1}^N (y_u - y_u^{aj})^2$	SQE/(N - p)	
Total	N - 1	SQT = $\sum_{u=1}^N (y_u - y_u^m)^2$		

N = número total de ensaios, p = número de parâmetros do modelo

SQT = soma dos quadrados total, é a variação total na série de dados. É calculada somando-se o quadrado dos desvios das respostas observadas y_u 's da sua média y_u^m .

SQE = soma dos quadrados dos resíduos, é a soma dos quadrados dos desvios das respostas observadas y_u 's de seus valores previstos (ajustados) y_u^{aj} .

SQR = soma dos quadrados devido a regressão, é a porção da SQT atribuída a equação ajustada pela regressão e é dada por $SQR = SQT - SQE$.

Um teste estatístico utilizado para a comparação entre os modelos é um Teste F da seguinte forma:

$$F = \frac{(SQR_{red} - SQR_{com})/r}{SQR_{com}/(N - p)}, \text{ sendo}$$

SQR_{red} = soma dos quadrados devido à regressão do modelo reduzido

SQR_{com} = soma dos quadrados devido à regressão do modelo completo

p = número de parâmetros no modelo completo e

r = diferença entre p e o número de parâmetros do modelo reduzido.

Neste teste, por exemplo, quando estamos comparando modelos lineares e quadráticos, testamos a hipótese nula $H_0 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$. A hipótese H_0 é aceita se o valor do F calculado for menor que o do F tabelado, assim devemos preferir o modelo linear.

Finalmente, um último teste estatístico que podemos utilizar para avaliar a qualidade do ajuste feito pelo modelo é o chamado teste do “lack of fit” ou da falta de ajuste. Neste teste compara-se o modelo ajustado com observações feitas no espaço experimental dos fatores e que não entraram no cálculo dos coeficientes ajustados (pontos 8, 9 e 10 da Tabela 5). Utilizando um Test F na forma:

$$F = S_{LF}^2 / S_Y^2 \quad \text{onde,}$$

S_{LF}^2 = variância da falta de ajuste

S_Y^2 = variância global estimada dividida pelo número de experimentos = S_g^2/N .

A variância da falta de ajuste é calculada pelo desvio entre os valores médios nos pontos de verificação e os valores ajustados pelos modelos.

$S_{LF}^2 = (1/r) [(Y_{v1}^m - Y_{p1})^2 + (Y_{v2}^m - Y_{p2})^2 + \dots + (Y_{vi}^m - Y_{pi})^2]$ onde, Y_{vi}^m corresponde a resposta média nos pontos de verificação e Y_{pi} corresponde a resposta prevista pelo modelo ajustado.

A hipótese de adequação do ajuste é rejeitada (no nível de confiança α) quando o valor calculado de F for maior que o valor tabelado.

Para encerrar, gostaria de chamar a atenção para um aspecto importante quando se trabalha com Experimentos com Mistura. Na prática, muitas vezes alguns dos componentes das misturas, ou todos, possuem limites em que suas proporções podem ser utilizadas. Desta forma dentro da região do Simplex estudado é estabelecido uma subregião onde o componente x_i apresenta-se como:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq S_i \leq 1$$

com L: limite inferior e S: limite superior.

Para ajustar uma superfície sobre a subregião com algum tipo de equação polinomial, podemos escrever o modelo usando ou os componentes originais cujas proporções são contraídas na região definida, ou pelo uso dos componentes chamados pseudocomponentes os quais são gerados dos componentes originais. Os pseudocomponentes são definidos da seguinte forma: tomando o limite inferior $L_i \geq 0$ para o componente i , $0 \leq L_i \leq x_i$, para $i = 1, 2, \dots, q$, onde alguns dos L_i 's podem ser iguais a zero. Se nós subtrairmos o limite inferior de x_i e dividirmos a diferença por 1 menos a soma dos L_i 's, o pseudocomponente x_i' é definido como:

$$x_i' = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad , \text{ onde } L = \sum_{i=1}^q L_i < 1.$$

Por exemplo, um delineamento experimental tipo Simplex Centroid para pseudocomponentes pode ficar como indicado na Tabela 7.

TABELA 7: Delineamento experimental Simplex Centroid em Pseudocomponentes.

Exp.	PROPORÇÕES					
	Pseudocomponentes			Componentes Originais		
	x_1'	x_2'	x_3'	x_1	x_2	x_3
1	1	0	0	0.73	0.25	0.02
2	0	1	0	0.30	0.68	0.02
3	0	0	1	0.30	0.25	0.45
4	1/2	1/2	0	0.515	0.465	0.02
5	1/2	0	1/2	0.515	0.25	0.235
6	0	1/2	1/2	0.30	0.465	0.235
7	1/3	1/3	1/3	0.443	0.393	0.163

Neste exemplo temos três componentes x_1 , x_2 e x_3 com proporções como limites inferiores, respectivamente 0,30; 0,25 e 0,02.

$L = 0,30 + 0,25 + 0,02 = 0,57$ e os pseudocomponentes são:

$$x_1' = \frac{x_1 - 0,30}{0,43} \quad x_2' = \frac{x_2 - 0,25}{0,43} \quad x_3' = \frac{x_3 - 0,02}{0,43}$$

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação consiste na avaliação qualitativa do sistema de extração, estudo do método de determinação com tiocianato em meio homogêneo. avaliação quantitativa do sistema de extração, estudo de interferentes e análises comparativas de amostras contendo molibdênio.

Na avaliação qualitativa do sistema de extração procuramos escolher o sistema ternário que seria utilizado no procedimento de extração líquido-líquido por Fase Única e a composição de Fase Única deste sistema que permitiria a melhor separação de fases. Já no estudo do método de determinação com tiocianato em meio homogêneo procuramos estudar sistemas ternários de solventes que serviriam de meio de reação para a determinação de molibdênio, não implicando que o sistema escolhido para a extração fosse necessariamente o utilizado para a determinação. Uma vez escolhido o sistema ternário para a extração e o sistema para a determinação passaríamos para o estudo quantitativo da extração, estudo de interferentes e às análises comparativas das amostras contendo molibdênio.

As medidas foram feitas em um espectrofotômetro UV/VIS HITACHI, modelo U-2000 com celas de vidro de 10 mm de caminho óptico. Foram também executadas medidas em um espectrofotômetro de Absorção Atômica PERKIN-ELMER ZEEMAN/5000 com chama de acetileno/ N_2O , para a determinação comparativa de Mo(VI) em aço. Os reagentes empregados eram de grau analítico e a água, destilada e deionizada. Descrevemos no apêndice 1 todas as preparações utilizadas no trabalho experimental.

AValiação Qualitativa do Sistema de Extração

O sistema de extração por Fase Única requer a construção do diagrama ternário de Gibbs e Roozeboom [64], onde podemos verificar a proporção entre a fase binária e a fase homogênea formada pelos componentes da mistura.

A construção do diagrama torna-se possível através da titulação de fases [65], onde tomamos quantidades conhecidas de dois componentes miscíveis e adicionamos o terceiro componente à mistura. Assim, podemos achar o “ponto de opalescência” da solução, onde se inicia o rompimento das fases. Estudamos dois sistemas ternários: A) água, etanol e clorofórmio e B) água, acetona e clorofórmio.

Para o primeiro sistema, utilizando sempre buretas de 50,00 mL para medidas de volumes, executamos as seguintes séries de titulações:

1. Adicionamos em oito erlenmeyers de 125 mL as seguintes quantidades de etanol, 7,50 mL; 9,00 mL; 11,00 mL; 13,00 mL; 15,00 mL; 17,00 mL; 20,00 mL e 22,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 10,00 mL de clorofórmio. Titulamos cada mistura etanol/clorofórmio com água até o ponto de opalescência.
2. Adicionamos em seis erlenmeyers de 125 mL as seguintes quantidades de clorofórmio, 1,00 mL; 4,00 mL; 7,00 mL; 9,00 mL; 12,00 mL e 14,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 10,00 mL de etanol. Titulamos cada mistura clorofórmio/etanol com água até o ponto de opalescência.
3. Adicionamos em sete erlenmeyers de 125 mL as seguintes quantidades de água, 1,00 mL; 4,00 mL; 7,00 mL; 10,00 mL; 13,00 mL; 16,00 mL e 18,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 10,00 mL de etanol. Titulamos cada mistura água/etanol com clorofórmio até o ponto de opalescência.
4. Adicionamos em seis erlenmeyers de 125 mL as seguintes quantidades de etanol, 7,50 mL; 9,00 mL; 12,00 mL; 15,00 mL; 18,00 mL e 20,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 10,00 mL de água. Titulamos cada mistura etanol/água com clorofórmio até o ponto de opalescência.

Da mesma forma, para o segundo sistema, executamos as seguintes séries de titulações:

1. Adicionamos em quatro erlenmeyers de 50 mL as seguintes quantidades de clorofórmio. 0,50 mL; 1,00 mL; 1,50 mL e 2,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 5,00 mL de acetona. Titulamos cada mistura clorofórmio/acetona com água até o ponto de opalescência.

2. Adicionamos em quatro erlenmeyers de 50 mL as seguintes quantidades de acetona. 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL e 4,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 5,00 mL de clorofórmio. Titulamos cada mistura acetona/clorofórmio com água até o ponto de opalescência.

3. Adicionamos em quatro erlenmeyers de 50 mL as seguintes quantidades de água. 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL e 4,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 5,00 mL de acetona. Titulamos cada mistura água/acetona com clorofórmio até o ponto de opalescência.

4. Adicionamos em quatro erlenmeyers de 50 mL as seguintes quantidades de acetona. 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL e 4,00 mL e a cada um deles somamos o volume de 5,00 mL de água. Titulamos cada mistura acetona/água com clorofórmio até o ponto de opalescência.

Como o sistema água-etanol-clorofórmio contém proporções equivalentes de fase binária e de fase homogênea, passamos a utilizar este sistema como o mais adequado às extrações e verificamos o comportamento de cinco composições diferentes dos constituintes da Fase Única com relação ao rompimento de fases. Para a avaliação qualitativa do sistema, observamos principalmente a quantidade de emulsão formada nas fases orgânica e aquosa após o rompimento de fases e a formação de gotículas de solvente orgânico nas paredes do funil de separação.

Na Tabela 8 apresentamos os volumes de cada componente das composições de Fases Únicas que estudamos e suas respectivas proporções em porcentagens de massa/massa, antes e após o rompimento das fases por adição de 18,0 mL.

32.0 mL e 46.0 mL de água. Verificamos também a influência da temperatura da água de separação no rompimento das fases, utilizando água a temperatura ambiente e a 40 °C.

TABELA 8: Composições das Fases Únicas avaliadas qualitativamente quanto ao rompimento de fases. Para 25,00 mL de Fase Única adicionamos 18.0 mL, 32,0 mL ou 46.0 mL de água.

Fase Única	Antes do Rompimento de Fases		Após o Rompimento de Fases % m/m dos componentes		
	Água : Etanol : Clorofórmio		+ 18.0 mL de água	+ 32.0 mL de água	+ 46.0 mL de água
	(mL)	(% m/m)			
1 ^a	11,5:12,6:0,9	50:44:6	73:24:3	80:18:2	84:14:2
2 ^a	8,7:13,8:2,5	37:47:16	65:26:9	73:20:7	79:16:5
3 ^a	6,4:14,4:4,2	27:47:26	58:27:15	69:20:11	75:16:9
4 ^a	4,0:14,7:6,3	16:47:38	51:27:22	64:20:16	71:16:13
5 ^a	1,6:13,5:9,9	6:40:55	43:24:33	57:18:25	65:15:20

Conforme proposto originalmente por Martins [7], o procedimento de extração por Fase Única utiliza um funil de haste longa com a extremidade estreitada e um funil de separação com sua parte superior aberta, como mostra a Figura I. A extração se processa quando, sobre a Fase Única, contendo o complexante e a espécie a ser extraída (Figura IA), é adicionado uma certa quantidade de água (Figura IB). Após a separação, a fase de interesse é recolhida (Figura IC) em outro frasco, escoando-se o funil. No estudo qualitativo executamos este procedimento sem adicionar à Fase Única o complexante (α -benzoinoxima) nem a espécie a ser extraída (molibdênio).

ESTUDO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO COM TIOCIANATO EM MEIO HOMOGÊNIO

Para um estudo quantitativo, após a extração de molibdênio com α -benzoinoxima em clorofórmio, necessitávamos de um método de determinação. Estudamos, então, a reação de molibdênio com o íon tiocianato (SCN^-) em misturas de solventes.

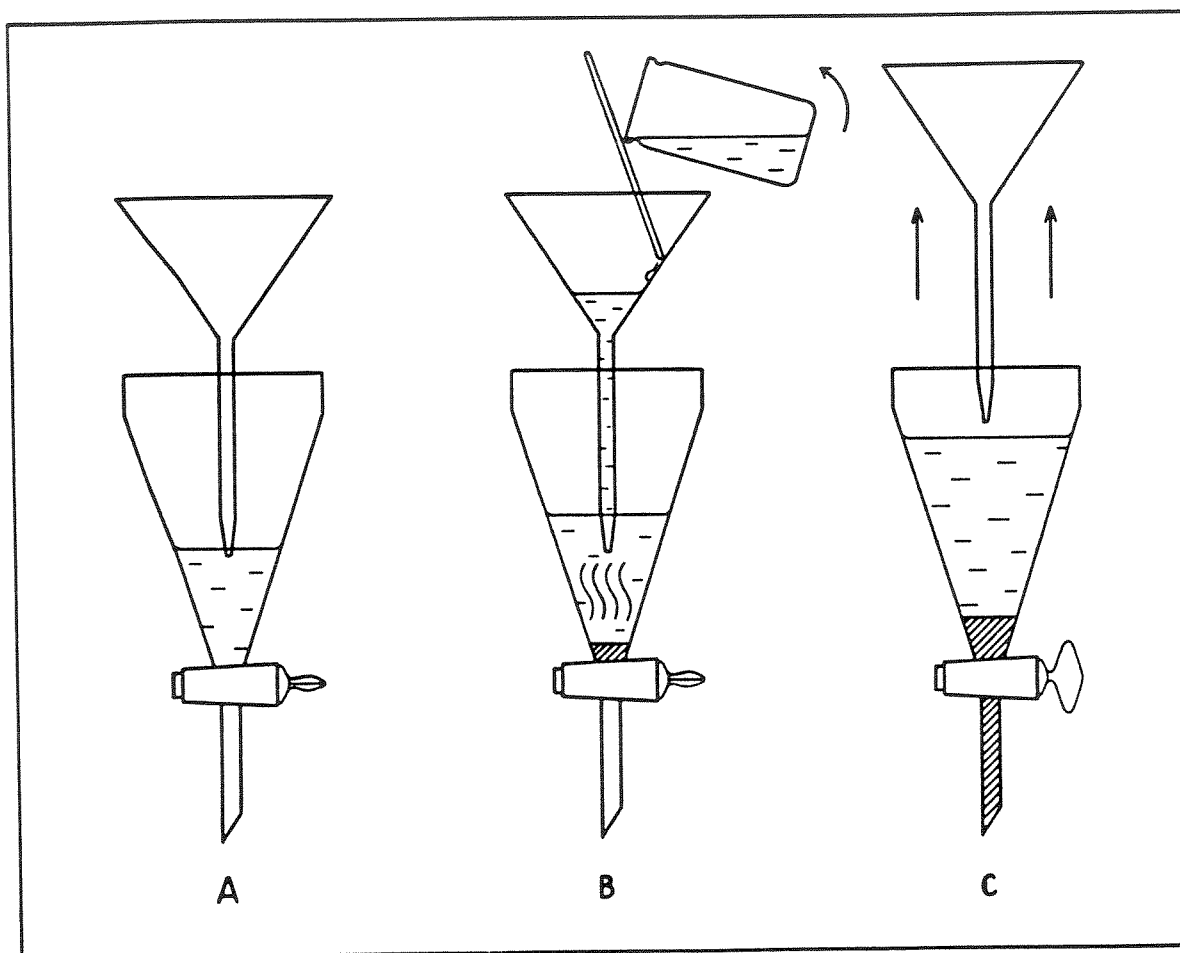


FIGURA I: Sistema de extração por Fase Única. A- montagem inicial. B- adição de água de separação e C- rompimento das fases.

Planejamento Experimental com misturas

Procedemos a reação entre o molibdênio e SCN^- em misturas de solventes nos sistemas água-acetona-clorofórmio, água-etanol-clorofórmio e água-etanol-acetona. Na Tabela 9 mostramos o delineamento experimental estudado, “Simplex Centroid”, e as proporções (% m/m) de cada componente em cada ponto dos sistemas.

Desenvolvemos a reação em frascos do tipo “snap cap” de 30 mL com tampa, onde os reagentes e os solventes desejados eram adicionados até uma massa total da mistura de 15,0 g. Com o auxílio de microburetas de $5,000 \pm 0,025$ mL e micropipetas Eppendorf de 200 a 1000 μL adicionamos os reagentes a fim de obter as seguintes concentrações na mistura ternária de 15,0 g; em mol/kg: $2,08 \times 10^{-5}$ de molibdênio; $4,0 \times 10^{-2}$ de HCl; $1,7 \times 10^{-4}$ de Fe II; $1,3 \times 10^{-1}$ de NH_4SCN ; $5,9 \times 10^{-3}$ de SnCl_2 e $3,1 \times 10^{-2}$ de ácido ascórbico (a preparação das soluções estão indicadas no apêndice 1). Após a adição dos reagentes, adicionamos quantidades adequadas de água, etanol, acetona e clorofórmio com auxílio de buretas de $50,00 \pm 0,05$ mL, procedemos uma agitação rápida circularmente para homogeneização. Obtivemos assim as proporções desejadas para o delineamento experimental e procedemos as leituras após 2 horas do final das adições, tomamos sempre a região de maior absorbância do espectro, obtido entre 600 nm e 340 nm.

Na Figura II mostramos as regiões estudadas para cada sistema, onde obedecemos as limitações experimentais e as condições de interesse para o estudo da reação entre o molibdênio e tiocianato. Para os sistemas água-etanol-clorofórmio e água-acetona-clorofórmio temos as limitações experimentais de menor solubilidade dos reagentes e a existência de uma região bifásica. Já para o sistema água-etanol-acetona tivemos interesse em avaliar a reação nas regiões onde a quantidade de água não fosse muito reduzida, pois neste sistema a introdução das amostras seria necessariamente via meio aquoso.

TABELA 9: Delineamento Experimental “Simplex Centroid” para misturas de solventes. Proporções (% m/m) entre os componentes para cada ponto do delineamento nos sistemas estudados.

Exp.	Delineamento			% m/m entre os componentes da mistura		
	Pseudocomponentes			água:etanol: clorofórmio	água:acetona: clorofórmio	água:etanol: acetona
I	1	0	0	55:45:0	30:70:0	100:0:0
II	0	1	0	10:90:0	10:90:0	40:60:0
III	0	0	1	10:45:45	10:70:20	40:0:60
IV	1/2	1/2	0	32,5:67,5:0	20:80:0	70:30:0
V	1/2	0	1/2	32,5:45:22,5	20:70:10	70:0:30
VI	0	1/2	1/2	10:67,5:22,5	10:80:10	40:30:30
VII	1/3	1/3	1/3	25:60:15	16,6:76,6:6,6	60:20:20
VIII	2/3	1/6	1/6	40:52,5:7,5	23,3:73,3:3,3	80:10:10
IX	1/6	2/3	1/6	17,5:75:7,5	13,3:83,8:3,3	50:40:10
X	1/6	1/6	2/3	17,5:52,5:30	13,3:73,3:13,3	50:10:40

Melhores condições para a reação de determinação

Tomamos a mistura na proporção 13%, 45% e 42% m/m de água, etanol e clorofórmio, respectivamente, como meio reacional na determinação de molibdênio. Avaliamos a reação na presença de α -benzoinoxima (ABO), sendo que para isto, adicionamos $1,2 \times 10^{-4}$ moles de ABO sem alterar os 15,0 g de mistura e as concentrações de reagentes empregados anteriormente. Isto foi conseguido pela adição de uma solução de ABO 0,5% m/v do complexante em clorofórmio:etanol na proporção 88%:12% m/m ao frasco “snap cap”, seguindo-se a adição dos reagentes e por fim as quantidades de etanol e água necessárias à obtenção da mistura na proporção desejada de 13%, 45% e 42% m/m.

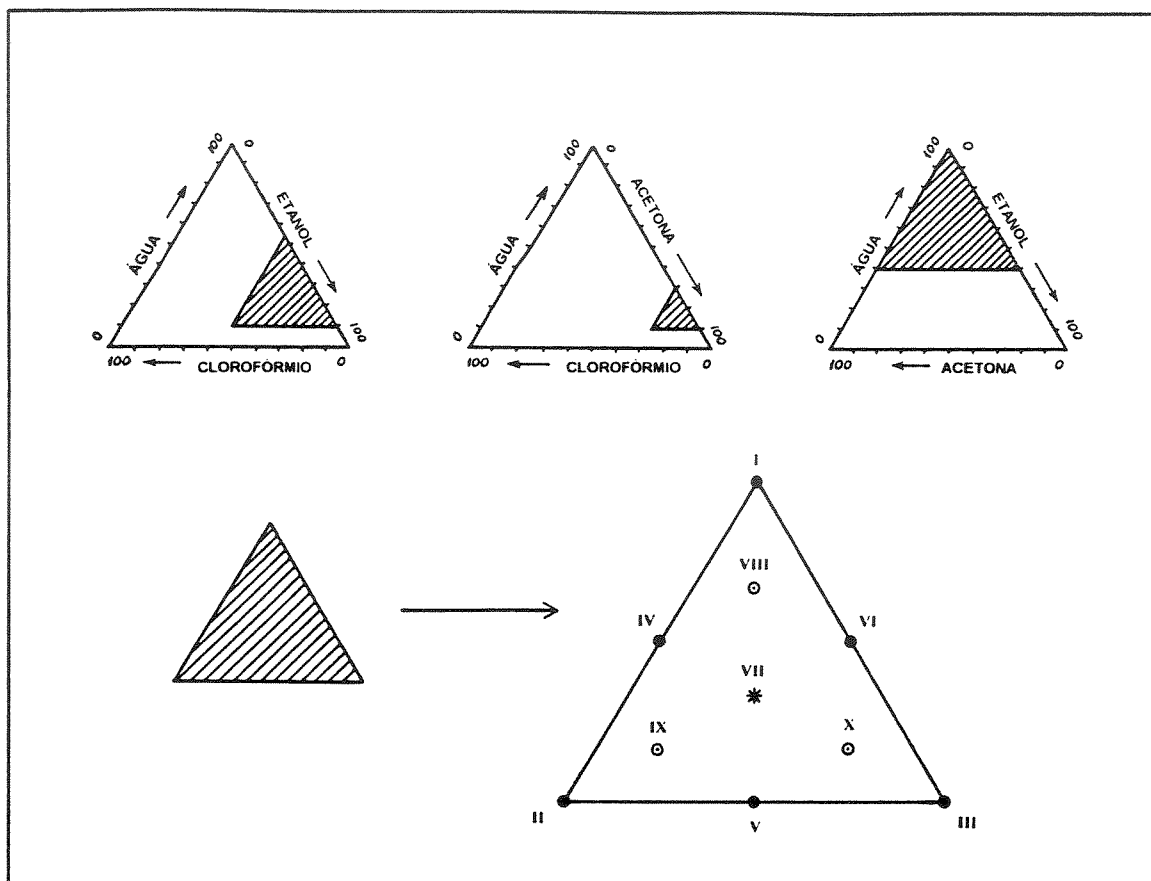


FIGURA II: Regiões estudadas para a reação entre molibdênio e tiocianato nas misturas A- água-etanol-clorofórmio, B- água-acetona-clorofórmio e C- água-etanol-acetona. Em destaque o delineamento experimental “simplex centroid” utilizado em cada mistura.

Simulamos uma determinação após extração, sem a destruição da matéria orgânica, com o seguinte procedimento: em balões volumétricos de 25.00 mL adicionamos 9,10 mL de solução de ABO 1% m/v em clorofórmio:etanol na proporção 88%:12% m/m e 1,00 mL da solução padrão de molibdênio, com auxílio de uma proveta de 10 mL e de uma pipeta volumétrica de 1,00 mL, respectivamente. Completamos o volume do balão volumétrico com uma solução de etanol:água na proporção de 81% m/m

e 19% m/m contendo, Fe (II), HCl, NH₄SCN, SnCl₂ e ácido ascórbico em quantidades de 3,36 x 10⁻⁴ moles/L, 8,05 x 10⁻² moles/L, 0,235 moles/L, 1,04 x 10⁻² moles/L e 5,34 x 10⁻² moles/L, respectivamente (designamos esta solução como Solução Coquetel de Reagentes, cuja preparação também está descrita no Apêndice 1). Com este procedimento preparamos uma curva de calibração com 1,0; 2,0; 6,0 e 8,0 µg/mL de molibdênio, na forma de Mo(VI), a partir de soluções padrão de 25 µg/mL, 50 µg/mL, 150 µg/mL e 200 µg/mL.

Avaliamos, então, o efeito de cada reagente na reação de determinação de molibdênio com tiocianato. Variamos as concentrações dos reagentes da Solução Coquetel um a um, nas seguintes faixas em moles/L: 0 a 0,10 para o ácido ascórbico; 0,15 a 0,42 para o NH₄SCN; 0 a 0,018 para o SnCl₂; 0 a 0,14 para o HCl e de 0 a 4,85 x 10⁻⁴ para o íon Fe (II). Após a preparação, observamos as Soluções Coquetéis por 15 minutos, para verificarmos a formação de gradientes de coloração. Vertemos estas soluções em balões volumétricos de 25 mL contendo 1000 µL de uma solução padrão de molibdênio 25 µg/mL e 9,10 mL de uma solução de ABO 1% m/v em clorofórmio:etanol (88%:12% m/m) até completar o volume. Homogeneizamos as soluções e transferimos para as cubetas e imediatamente acompanhamos a variação da absorvância com o tempo a 462 nm por 30 minutos.

Tomamos as concentrações 0,057; 0,40; 8,86 x 10⁻³; 0,096 e 3,32 x 10⁻⁴ moles/L de ácido ascórbico, NH₄SCN, SnCl₂, HCl e Fe(II), respectivamente, como adequadas para comporem a solução coquetel usada nas determinações quantitativas de molibdênio. Construímos duas curvas de calibração, entre 1,04 x 10⁻⁶ a 1,04 x 10⁻⁴ moles/L em molibdênio (0,1 a 10 µg/mL), com as concentrações de reagentes escolhidas. Uma delas na ausência de ABO e a outra na presença de 0,016 moles/L de ABO (9,10 mL de solução 1% m/v em clorofórmio:etanol na proporção 88%:12% m/m), seguindo o mesmo procedimento indicado anteriormente para o estudo do efeito de cada reagente na reação.

AValiação Quantitativa do Sistema de Extração

Utilizamos o esquema experimental de separação por Fase Única apresentada na Figura I. Em frascos do tipo “snap cap” de 30 mL montamos as Fases Únicas com 6:12:4 mL de água, etanol e clorofórmio, respectivamente, e provocamos o rompimento das fases por adição de 50 mL de água a 40 °C.

Balanço de Massa

Após a extração necessitamos verificar a quantidade de molibdênio na fase aquosa e na fase orgânica. No caso da fase orgânica obtemos este valor diretamente com o método de determinação proposto, mas a verificação da quantidade de molibdênio na fase aquosa envolveu uma extração convencional deste metal com α -benzoinoxima em clorofórmio, antes da sua determinação. A Figura III indica esquematicamente o procedimento seguido para o balanço de massa do sistema. O tratamento da fase aquosa, foi realizado em um funil de separação de 250 mL, ao qual adicionamos 5,0 mL de HCl concentrado e 4,0 mL de solução de α -benzoinoxima em etanol a 2% m/v. Homogeneizamos a solução e extraímos com duas porções de 4,0 mL de clorofórmio, coletamos as frações diretamente em balões volumétricos de 25,00 mL com auxílio de um funil de adição, 2,0 mL de etanol e 1,0 mL de água para transferência quantitativa. Após isto, adicionamos a Solução Coquetel até completar o volume, como indicado anteriormente.

Coletamos a fase orgânica da extração por Fase Única da mesma forma, em um balão volumétrico de 25,00 mL e adicionamos 4,0 mL de clorofórmio, 2,0 mL de etanol e 1,0 mL de água. Completamos, então, o volume com a Solução Coquetel. Construímos, como indicado anteriormente, curvas de calibração com concentrações de molibdênio entre $5,21 \times 10^{-6}$ e $41,7 \times 10^{-6}$ moles/L (entre 0,5 e 4,0 $\mu\text{g/mL}$).

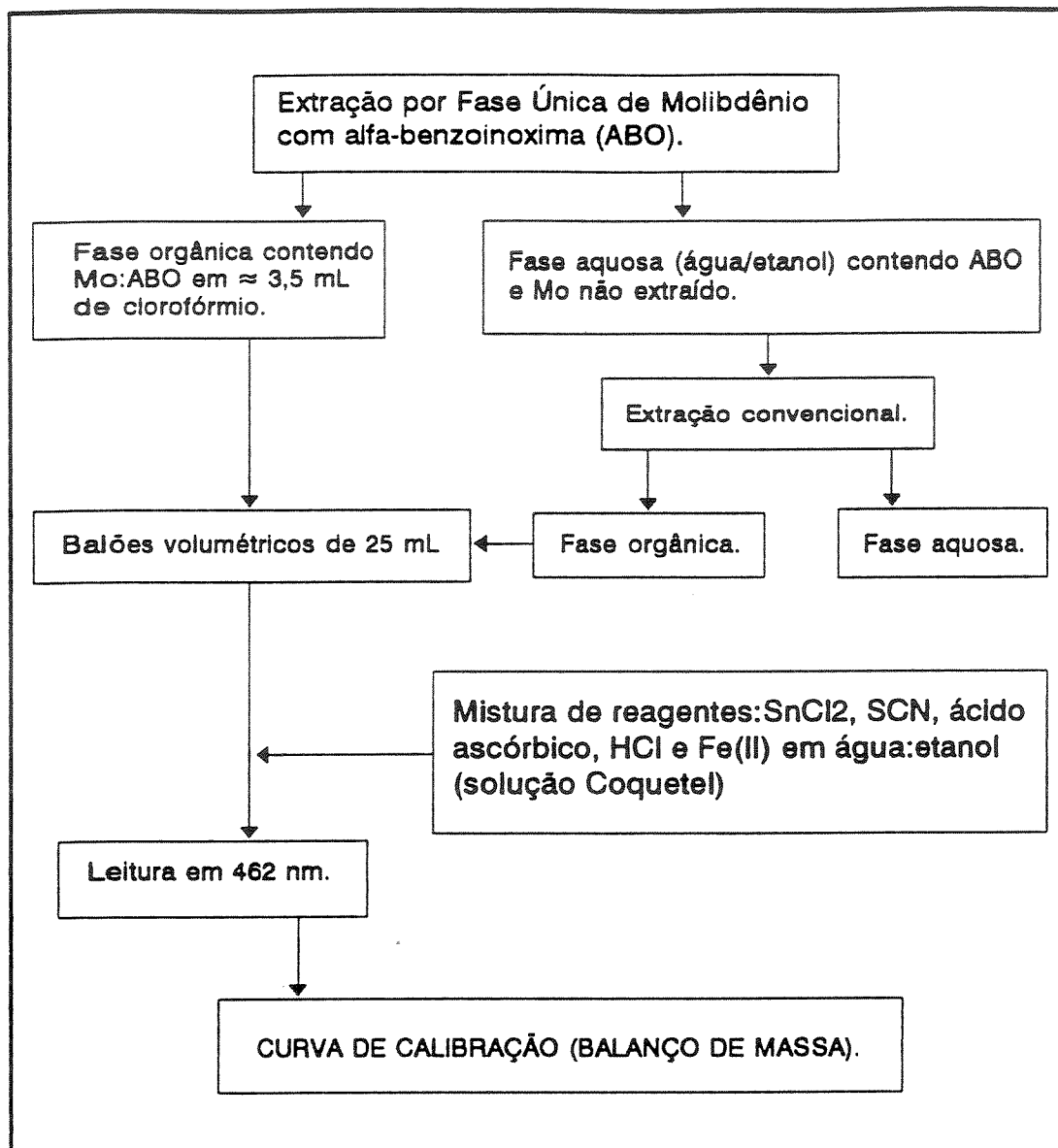


FIGURA III: Fluxograma do procedimento para o balanço de massa. Obtenção da quantidade de molibdênio na fase orgânica e fase aquosa, provenientes da extração por Fase Única.

Estudos para o aumento da porcentagem de molibdênio extraído

Nesta dissertação estudamos alguns fatores que influenciam a porcentagem de extração em Fase Única, dentre eles o efeito do pH (pH_{FU}), a quantidade de complexante em Fase Única (concentração de α -benzoinoxima) e as concentrações de sais e ácidos na água de separação. Durante estes estudos tomamos outros fatores que para

nós se tornaram interessantes do ponto de vista da reprodutibilidade na extração, como a separação das fases provocada por adição de água sobre Fase Única ou da Fase Única sobre água, agitação rápida da interface das fases formadas após a separação e a temperatura da água de separação usada na quebra das fases.

Efeito do pH da Fase Única (pH_{FU})

Utilizamos um pH-metro Micronal modelo B378 e medimos o pH da Fase Única (pH_{FU}). Executamos a calibração do pH-metro com tampões de biftalato de potássio ($\text{pH}4,01$) e $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ($\text{pH}=6,98$) e acertamos o pH_{FU} desejado com adição, gota a gota, de HCl e NH_4OH 1 e/ou 6 moles/L.

Para as Fases Únicas contendo $7,81 \times 10^{-7}$ moles de molibdênio (75 μg) e $88,0 \times 10^{-7}$ moles de ABO executamos as extrações em diversos pH_{FU} com adição de 50 mL de água a 40 °C sobre a Fase Única. Após as extrações tratamos as fases obtidas como descrito anteriormente e fizemos o balanço de massa.

Efeito da concentração de α -benzoinoxima (ABO)

Seguimos o mesmo procedimento de adição de 50 mL de água a 40 °C sobre a Fase Única, preparada com clorofórmio saturado com HCl ($\text{pH}_{\text{FU}} \cong 2,0$) e $7,81 \times 10^{-7}$ moles de molibdênio (75 μg). Variamos então a quantidade de α -benzoinoxima adicionada em 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 μL de solução de ABO 2% m/v em etanol resultando em Fases Únicas com 88×10^{-7} ; 176×10^{-7} ; 352×10^{-7} ; 528×10^{-7} ; 704×10^{-7} e 880×10^{-7} moles de complexante, respectivamente, mantendo-se porém a mesma proporção de componentes em 6,0 mL de água, 12,0 mL de etanol e 4,0 mL de clorofórmio.

Avaliação dos procedimentos para a quebra das fases e construção da curva de % de extração vs pH_{FU}

Para avaliar os efeitos da quebra de fases pelos procedimentos de adição de água sobre a Fase Única ou de Fase Única sobre água, preparamos as Fases

Únicas com 4,0 mL de clorofórmio saturado com HCl , 12,0 mL de etanol contendo 880×10^{-7} moles de ABO e 6,0 mL de água contendo $7,81 \times 10^{-7}$ moles de molibdênio. Utilizamos 50 mL de água a 40°C e comparamos os procedimentos descritos observando os seus efeitos sobre a % de extração.

Definimos a adição de Fase Única sobre água como procedimento de extração mais adequado e construímos novamente a curva de % de extração vs pH_{FU} , agora com 880×10^{-7} moles de ABO na Fase Única.

O emprego de sais e ácidos dissolvidos na água de separação

Avaliamos se a adição de sais (NaCl) e ácidos (HCl) na água de separação alterariam a porcentagem de extração. Executamos este estudo usando um planejamento fatorial 2^3 com as seguintes variáveis: I- concentração de NaCl na água de separação, II- concentração de HCl na água de separação e III- concentração de ABO na Fase Única. O planejamento experimental e as quantidades das variáveis em cada nível estão indicados na Tabela 10.

A agitação no procedimento de extração

O procedimento de extração por Fase Única no sistema água-etanol-clorofórmio traz a formação de uma leve emulsão na fase orgânica. Verificamos então os efeitos de uma rápida agitação na interface das soluções após a separação das fases, para com isto evitarmos formação da emulsão e removermos as gotículas de fase orgânica que se aderem às paredes do funil de separação.

Efetuamos extrações com água e solução de NaCl 0,5 moles/L para o rompimento das fases e testamos os seus efeitos provocados à temperatura ambiente e a 40°C . Agitamos a interface por cerca de 5 segundos com auxílio de um pequeno bastão de vidro. Procedemos a separação das fases e completamos o procedimento como citado anteriormente, para quantificação do molibdênio extraído na fase orgânica.

A adição de agentes oxidantes na Fase Única

Testamos os efeitos da adição de peróxido de hidrogênio e de persulfato de amônio em Fases Únicas preparadas com 12 mL de etanol, contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de ABO, 4,0 mL de clorofórmio saturado com HCl concentrado e 1,0 mL de uma solução padrão de molibdênio 75 $\mu\text{g/mL}$. A esta fase adicionamos, separadamente 5,0 mL de solução contendo: a) 0,30 mol/L de peróxido de hidrogênio, ou b) 1,5 moles/L de peróxido de hidrogênio, ou c) 0,10 mol/L de persulfato de amônio, ou d) 0,20 mol/L de persulfato de amônio.

Provocamos as quebras das fases homogêneas pela adição da Fase Única sobre 50 mL de água a temperatura ambiente, com uma rápida agitação na interface, após o seu rompimento.

Curva de Calibração com extração

Partimos então para a construção de curvas de calibração associadas ao processo de extração do molibdênio. Construímos inicialmente uma primeira curva na faixa de 1,0 a 10,0 $\mu\text{g/mL}$ e uma segunda na faixa de 0,05 a 0,5 $\mu\text{g/mL}$. As concentrações obtidas referem-se àquelas obtidas nos balões volumétricos de 25,00 mL, após o tratamento da fase orgânica e acerto do menisco.

Formamos as Fases Únicas com 12 mL de etanol contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de ABO, 4 mL de clorofórmio saturado com HCl concentrado e 5 mL de água. Utilizando soluções padrões de Mo (VI) 2 $\mu\text{g/mL}$; 12,5 $\mu\text{g/mL}$; 100 $\mu\text{g/mL}$ e 250 $\mu\text{g/mL}$, adicionamos as quantidades de molibdênio desejadas a fim de construirmos as curvas de calibração acima mencionadas.

TABELA 10: Planejamento Experimental para avaliar a influência da adição de sais e ácidos na água de separação, com relação a porcentagem de extração obtida, no procedimento de extração por Fase Única.

Variáveis		Níveis		
I- C_{NaCl} na água de separação		(-) 0 mol/L	(+) 0,5 moles/L	
II- C_{HCl} na água de separação		(-) 0 mol/L	(+) 0,5 moles/L	
III- C_{ABO} na Fase Única		(-) $2,06 \times 10^{-3}$ moles/kg	(+) $4,11 \times 10^{-3}$ moles/kg	

Experimentos		Níveis das variáveis		
Número	Ordem	I	II	III
1	(3)	-	-	-
2	(6)	+	-	-
3	(9)	-	+	-
4	(5)	+	+	-
5	(8)	-	-	+
6	(4)	+	-	+
7	(2)	-	+	+
8	(7)	+	+	+
Branco	(1)	0	0	0

C: concentração analítica, considerando-se que a massa de Fase Única tomada era de 21,4 gramas.

Seguimos o seguinte procedimento de extração: montamos as Fases Únicas e as adicionamos sobre 50 mL de água deionizada à temperatura ambiente e procedemos uma agitação por cerca de 5 (cinco) segundos na interface das soluções com um bastão de vidro. Efetuamos a lavagem do frasco tipo “snap cap”, do funil de adição e do bastão de vidro com água deionizada, para executarmos a transferência quantitativa da Fase Única

adicionada. Após a separação das fases e agitação, recolhemos imediatamente a fase orgânica em balões volumétricos de 25,00 mL e procedemos a reação de determinação, já estabelecida no item do Balanço de Massa.

A Tabela 11 mostra o volume de cada solução padrão adicionado às Fases Únicas para a construção das curvas de calibração e os respectivos valores de concentração obtidos nos balões volumétricos de 25,00 mL. Executamos 8 (oito) determinações em replicata para as extrações de 2,5 µg e de 100 µg de molibdênio, que resultam em concentrações finais nos balões volumétricos iguais à 0,1 µg/mL e 4,0 µg/mL, respectivamente.

A quantidade de ácido na F.U.

Montamos as Fases Únicas com 4,0 mL de clorofórmio; 12,0 mL de etanol contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de ABO e 5,0 mL de água, medimos o pH_{FU} quando adicionamos 1,0 mL das seguintes soluções de HCl: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,0 mol/L.

TABELA 11: Volumes das soluções padrão adicionadas às Fases Únicas montadas com 4,0 mL ; 12,0 mL e 5,0 mL de clorofórmio saturado com HCl , etanol e água, respectivamente. A cada adição das soluções padrão soma-se um volume de água a mais até um total de 6,0 mL de água na Fase Única.

1ª Curva de Calibração				2ª Curva de Calibração			
Solução padrão de 2 µg/mL		Solução Padrão de 12,5 µg/mL		Solução padrão de 100 µg/mL		Solução padrão de 250 µg/mL	
volume (µL)	$C_{\text{MO(VI)}}^*$ (µg/mL)	volume (µL)	$C_{\text{MO(VI)}}^*$ (µg/mL)	volume (µL)	$C_{\text{MO(VI)}}^*$ (µg/mL)	volume (µL)	$C_{\text{MO(VI)}}^*$ (µg/mL)
625	0,05	200	0,1	250	1,0	600	6,0
750	0,06	600	0,3	500	2,0	800	8,0
875	0,07	800	0,4	750	3,0	900	9,0
1000	0,08	1000	0,5	1000	4,0	1000	10,0

* Concentrações de molibdênio obtidas nos balões volumétricos de 25,00 mL ao se executar a reação de determinação com tiocianato.

ESTUDOS DE INTERFERENTES

Verificamos a interferência de Cr, W, V e Fe nos procedimentos estabelecidos. Utilizamos dois níveis de concentração de molibdênio e testamos a interferência no procedimento de determinação e no procedimento de extração/determinação.

Procedimento de determinação

Para o estudo dos interferentes adicionamos, em balões volumétricos de 25,00 mL, 6,0 mL de clorofórmio e 4,0 mL de solução aquosa contendo o padrão de molibdênio e os interferentes (as preparações das soluções padrões dos interferentes estão descritas no Apêndice 1). Sobre esta mistura adicionamos a Solução Coquetel e medimos a Absorbância em 462 nm. Testamos os níveis de molibdênio em 1,0 µg/mL e 4,0 µg/mL na presença dos interferentes Cr, W, V e Fe de concentrações relativas da ordem de 1, 10 e 100 vezes a de molibdênio.

Procedimento de extração/determinação

Preparamos as Fases Únicas com: 4,0 mL de clorofórmio, 11,0 mL de etanol e 6,0 mL de fase aquosa contendo as quantidades desejadas de molibdênio (25 e 100 µg) e de interferentes (1, 10, 100 vezes a de molibdênio) e acertamos o pH_{FU} à 2,0±0,2.

Adicionamos à Fase Única 1,0 mL de ABO 2% m/v em etanol ($8,8 \times 10^{-5}$ moles) e procedemos a extração pela adição sobre 50 mL de água a temperatura ambiente. Após a separação das fases e da pequena agitação recolhemos a fase orgânica em balão volumétrico de 25,00 mL, adicionamos 3,0 mL de clorofórmio e a seguir a Solução Coquetel. Executamos as medidas em 462 nm, após decorridos 15 minutos da mistura dos reagentes no balão volumétrico.

APLICAÇÃO DO MÉTODO EM ANÁLISE DE AÇOS

Tomamos duas amostras de aço e avaliamos a metodologia desenvolvida. Para isto, executamos o seguinte procedimento em duplicata:

Pesamos 0,3000 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionamos 20 mL de água régia (HCl:HNO₃ na proporção 3:1) e fervemos até dissolução do material. Permitimos a evaporação e concentração da solução até cerca de 5 mL, procedemos a transferência quantitativa para um balão volumétrico de 100 mL e diluimos até a marca. Ficamos assim com as amostras preparadas para as determinações posteriores.

Determinação com extração por Fase Única e posterior reação com tiocianato em mistura água-etanol-clorofórmio

Tomamos 5,00 mL da solução contendo a amostra. Adicionamos cerca de 5 mL de HCl 0,02 moles/L e acertamos o pH desta solução a $1,4 \pm 0,2$ com solução de NH₃ 6 moles/L. Transferimos para um balão volumétrico de 50,00 mL e completamos o volume com a solução de HCl 0,02 moles/L. Desta solução tomamos 5,00 mL medidos com pipeta volumétrica e adicionamos a uma Fase Única preparada com 4,0 mL de clorofórmio, 12,0 mL de etanol, contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de ABO e 1,0 mL de água. Procedemos a extração e a determinação como pré-estabelecidos no item “Curva de Calibração com Extração”.

Para a construção da curva de calibração e conseqüente quantificação do molibdênio na amostra, seguimos todo o procedimento descrito, desde a digestão com água régia, mas usando 2,5; 7,5; 10,0 e 15,0 mg de Molibdênio (2,50; 7,50; 10,00 e 15,00 mL da solução de Molibdênio 1000 µg/mL, medidos com pipetas volumétricas de 2,00 mL; 5,00 mL e 10,00 mL e micropipeta Eppendorf de 200 a 1000 µL) como amostra. No final, após a extração e acerto do menisco com a Solução Coquetel, obtivemos soluções contendo 1,0; 3,0; 4,0 e 6,0 µg/mL de Mo (VI), respectivamente.

Determinação por Absorção Atômica

Efetuamos diluições apropriadas das soluções obtidas a partir das amostras de aço e utilizamos a técnica de adição de padrões. Para tal, tomamos alíquotas de 5,00 mL (pipeta volumétrica) da amostra em balões volumétricos de 50,00 mL. No primeiro balão, diluímos até a marca com água, sem a adição de qualquer quantidade adicional de Mo(VI). No segundo balão, antes do acerto do menisco, foram adicionados 250 µg do padrão de Mo(VI) e no terceiro balão, 500 µg do padrão de molibdênio.

As medidas foram realizadas empregando a linha de 313,3 nm do molibdênio em aparelho de Absorção Atômica Perkin-Elmer Zeeman/5000, utilizando chama de acetileno/N₂O e uma corrente de 30 mA na lâmpada de cátodo-oco.

Adição de Fe (II) e Fosfato na Fase Única

Como indicado anteriormente no item “Determinação com extração por Fase Única e posterior reação com tiocianato em mistura água-etanol-clorofórmio” procedemos a determinação de molibdênio nas amostras de aço, só que desta vez adicionando soluções de Fe(II) e de Fosfato na montagem da Fase Única da seguinte forma: formávamos uma fase homogênea no frasco tipo “snap cap” tomando 12,0 mL de etanol contendo $8,8 \times 10^{-5}$ moles de ABO, 4,0 mL de clorofórmio e 5,00 mL da solução contendo a amostra, medidos em pipeta volumétrica. Para a avaliação da adição de Fe (II) tomávamos a fase homogênea formada e adicionávamos 500 µL de solução 1% m/v de sulfato ferroso amoniacal (0,026 mol/L de FeII) e mais 500 µL de água. Para a avaliação da adição de fosfato adicionávamos 500 µL de solução 0,01 mol/L de KH₂PO₄ e mais 500 µL de água. Finalmente para a avaliação da adição de Fe (II) e fosfato conjuntamente, adicionávamos 500 µL de solução 1% m/v de sulfato ferroso amoniacal (0,026 mol/L de FeII) e mais 500 µL de solução 0,01 mol/L de KH₂PO₄.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando desejamos utilizar um sistema líquido ternário para executar o procedimento de extração por Fase Única é importante verificarmos se existe uma região monofásica e uma binária na proporção de aproximadamente 1:1. Esta proporção equivalente entre as duas regiões é uma condição determinante ao sucesso do procedimento de extração por Fase Única pois, para um sistema que possua uma região monofásica muito restrita um pequeno excesso de algum dos constituintes pode provocar o rompimento das fases. Por outro lado, uma região bifásica restrita torna inviável o processo de extração [7]. Para delimitarmos as regiões monofásicas e bifásicas dos sistemas líquidos ternários escolhidos para serem utilizados nos procedimentos de extração por Fase Única utilizamos a técnica de titulação de fases [65]. Um outro aspecto do sistema de extração por Fase Única é que uma vez estabelecidas as regiões monofásica e bifásica, escolhemos uma composição da mistura ternária contida na região monofásica para com ela efetuarmos a extração. Nesta composição de Fase Única a quantidade de consoluto pode ser mais ou menos indiferente mas, a quantidade dos outros dois solventes não [7]. Por exemplo, para o sistema água-etanol-clorofórmio, a quantidade de água deve ser suficiente para dissolver a amostra, sais, ácidos, bases e outras espécies que possam vir a ser importantes no procedimento de extração e a quantidade de clorofórmio deve ser suficiente para conseguir uma extração quantitativa e o mais concentrado possível. Com relação ao consoluto, no caso do exemplo o etanol, a sua quantidade é mais ou menos indiferente pois ela deve ser suficiente para montarmos a Fase Única. Uma grande quantidade de consoluto exige a utilização de grande quantidade de água para o rompimento das fases e uma pequena quantidade, muito próximo a curva que delimita as regiões monofásica e bifásica, traz a possibilidade de um rompimento indesejável, devido a pequenas variações na composição da Fase Única.

A partir dos resultados obtidos das titulações de Fases para os sistemas água-etanol-clorofórmio e água-acetona-clorofórmio (Apêndice 2) construímos os diagramas de Gibbs Roozeboom, indicados na Figura IV.

O sistema água-etanol-clorofórmio, como já verificado por Seron [8], possui as características necessárias ao procedimento de extração por Fase Única. Por outro lado, o sistema água-acetona-clorofórmio possui uma região monofásica muito restrita, o que inviabiliza sua utilização no procedimento de extração estudado. Como desejávamos estudar o método de determinação de molibdênio com tiocianato em meio homogêneo para a avaliação da quantidade do metal extraído no procedimento de Fase Única, a utilização deste segundo sistema ficou restrita apenas à formação de um meio reacional para o estudo quantitativo.

Nos procedimentos de extração por Fase Única, após a construção do diagrama ternário, escolhe-se uma proporção de componentes que se localise na região monofásica do sistema, um pouco acima da linha que delimita o rompimento de fases. Geralmente esta proporção forma um ponto na região central do diagrama, como o ponto 3 indicado na Figura IV-A.

No sistema em estudo, o ponto 3 representa uma proporção de 3,0:6,0:2,0 mL de água, etanol e clorofórmio respectivamente, sendo que abaixo deste ponto temos o rompimento de fases em uma proporção de 3,0:4,0:2,0 mL, aproximadamente. Nos demais pontos indicados na Figura IV-A, pontos 1, 2, 4 e 5 a porcentagem m/m de clorofórmio na mistura aumenta de 1 para 5 e a de água aumenta de 5 para 1. (Tabela 8, parte experimental).

Com a Fase Única indicada no ponto 1 o rompimento das fases resulta em uma quantidade de clorofórmio bem reduzida, o que seria interessante ao processo pois concentraria ao máximo a espécie extraída e permitiria uma maior sensibilidade na determinação, dependendo da metodologia analítica empregada. Já na Fase Única indicada pelo ponto 5, a quantidade de clorofórmio é elevada, o que poderia favorecer uma extração quantitativa, se a pequena proporção de água não limitasse a

dissolução dos reagentes. De qualquer forma, nenhuma das cinco composições de Fases Únicas (pontos 1 à 5) apresentaram boas separações de fases, sempre ocorrendo formação

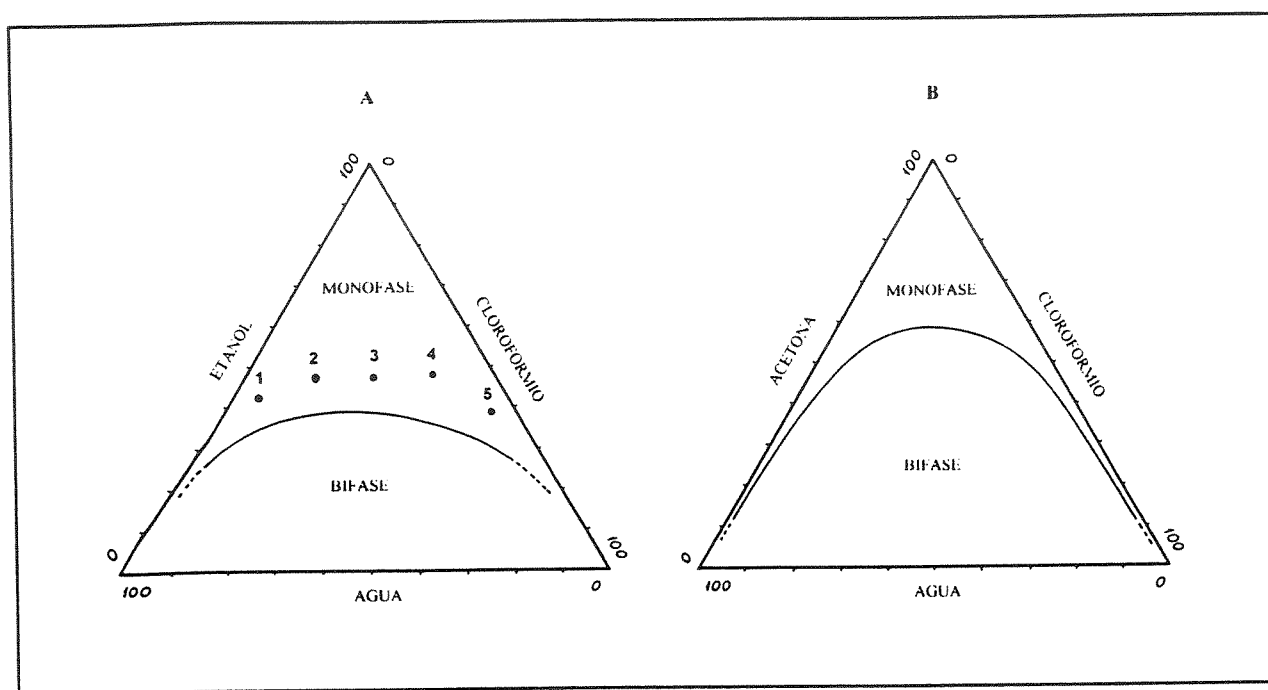


FIGURA IV: Diagramas de Gibbs-Roozeboon mostrando as regiões monofásica e bifásica dos sistemas água-etanol-clorofórmio (A) e água-acetona-clorofórmio (B). Os pontos 1-5 representam as composições de Fases Únicas estudadas com relação ao aspecto qualitativo do rompimento de fases.

de emulsão. A Fase Única indicada pelo ponto 1 apresenta o pior resultado na separação, com relação a formação de emulsão.

Para todas as Fases Únicas testadas o rompimento utilizando 18,0 mL de água mostrou-se inadequado, com mais formação de emulsão do que quando se utiliza 32,0 mL ou 46,0 mL. Observou-se que a temperatura da água de separação a 40 °C

favorece a menor formação da emulsão. A Figura V mostra o diagrama ternário e a posição de cada Fase Única antes e após o rompimento de fases, por adição de 18,0 mL, 32,0 mL e 46,0 mL de água.

Observando esta figura podemos notar porque a Fase Única representada pelo ponto 1 forma mais emulsão quando ocorre o rompimento das fases. A proporção entre os componentes resultante da adição de 18,0 mL, 32,0 mL e 46,0 mL de água fica sobre a faixa que delimita as regiões monofásicas e bifásicas do sistema ternário.

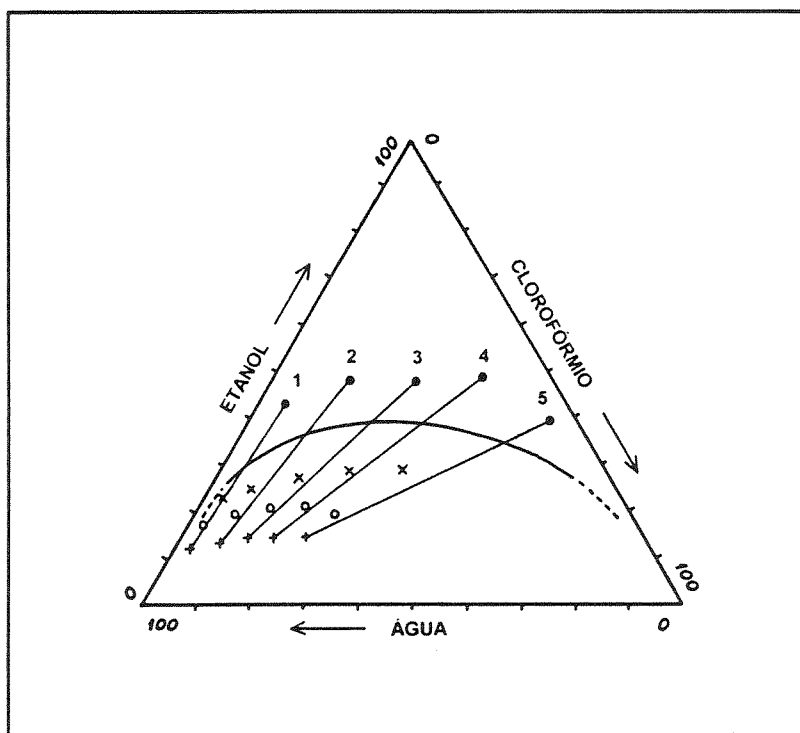


FIGURA V: Diagrama ternário para o sistema água-etanol-clorofórmio. Indicação da quebra de fases quando se usa 25,00 mL de Fases Únicas representadas pelos pontos 1-5 e provoca-se o rompimento por adição de 18,0 mL (x), 32,0 mL (o) e 46,0 mL (+) de água.

que é justamente indicada pelo ponto de opalescência na titulação de fases. A Fase Única do ponto 2 não apresenta uma grande diferença, pelo menos visualmente, das demais (Pontos 3, 4 e 5) no que diz respeito à emulsão formada como a Fase Única do ponto 1, mas a proporção dos componentes após a separação também se encontra próxima a linha que delimita as duas regiões do sistema. Acreditamos que se uma dada proporção dos componentes utilizados na formação do sistema líquido ternário estiver localizada na região bifásica, mas muito próxima a linha que delimita a passagem para a região monofásica, qualquer alteração do equilíbrio deste sistema seja por adição de sais, ácidos, amostras, complexantes etc, seja pela variação da proporção de algum componente, pode provocar uma pior separação de fases com uma maior formação de emulsão. Sendo assim preferimos descartar a utilização da Fase Única indicada pelo ponto 2 para os estudos da extração, prevendo dificuldades experimentais na separação das fases.

A Fase Única indicada pelo ponto 3, e que contém as proporções de 3,0 mL de água, 2,0 mL de clorofórmio e 6,0 mL de etanol, apresenta realmente as melhores características para se executar os procedimentos de extração, como já foi descrito nos diversos trabalhos sobre esta técnica [7]. As Fases Únicas indicadas pelos pontos 4 e 5, apesar de apresentarem os mesmos resultados que os do ponto 3, são formadas com menores proporções em água. Isto pode dificultar a solubilização dos padrões, amostras e outros reagentes que porventura necessitem ser adicionados à mistura, inviabilizando extrações efetivas e quantitativas.

Decidimos então utilizar a composição 3,0 mL de água, 2,0 mL de clorofórmio e 6,0 mL de etanol para a montagem da Fase Única e de 46 mL de água a 40 °C para provocar o rompimento das fases e permitir a extração. Uma vez escolhida a proporção de Fase Única para a execução do procedimento de extração, foi necessário escolher um procedimento de determinação que fosse adequado ao estudo quantitativo do sistema de extração de Mo(VI) por Fase Única. Dentre os inúmeros métodos de determinação de molibdênio existentes na literatura, optamos por estudar o que utiliza a reação com o íon tiocianato, em meio homogêneo. Alguns fatores nos levaram a tal opção,

são eles: o tiocianato é um reagente barato, de fácil obtenção e manipulação, o método de determinação de molibdênio com tiocianato é um dos mais aceitos e utilizados e a sua utilização em meio homogêneo vai de encontro à uma das principais propostas do procedimento de extração por Fase Única que é a simplicidade e praticidade da técnica.

Usamos os experimentos com misturas para estudar a reação entre molibdênio e tiocianato em meio homogêneo estabelecendo os solventes e as proporções mais interessantes aos nossos propósitos e posteriormente estudamos a influência de cada reagente na reação.

Escolhemos os sistemas ternários água-etanol-clorofórmio, água-acetona-clorofórmio e água-etanol-acetona para a execução dos experimentos. Pelas próprias características deste planejamento experimental existe a necessidade de se manter constante as concentrações dos reagentes e variar apenas as proporções das misturas. Como também desejamos comparar a resposta da reação entre cada sistema, a mesma concentração dos reagentes foi usada em cada um deles. O sistema água-acetona-clorofórmio mostra uma menor capacidade de solubilização dos reagentes, forçando a utilização das seguintes concentrações em mol/kg: molibdênio ($2,08 \times 10^{-5}$), HCl ($4,0 \times 10^{-2}$), Fe II ($1,7 \times 10^{-4}$), NH_4SCN ($1,3 \times 10^{-1}$), SnCl_2 ($5,9 \times 10^{-3}$) e ácido ascórbico ($3,1 \times 10^{-2}$).

Para os Planejamentos Experimentais com Misturas, cálculos em função da massa final são mais adequados do que em função do volume final, já que podem ocorrer variações de volume em misturas de solventes, o que dificulta a execução prática dos experimentos. Assim, as concentrações dos reagentes, bem como as proporções dos componentes das misturas, foram calculados com relação à massa final de 15,0 g.

Mostramos na Tabela 12 os resultados obtidos na leitura da absorvância do complexo formado em cada ponto do delineamento experimental nos três sistemas em estudo, sendo que as proporções de cada componente nas misturas estudadas estão indicadas na Tabela 9 (Parte Experimental). Observa-se que existem pequenas diferenças no comprimento de onda (λ) onde a absorvância do complexo foi máxima.

dependendo do meio onde se executa a reação. Notamos que o sistema água-acetona-clorofórmio apresenta menor reprodutibilidade das medidas, devido talvez à volatilização da acetona, que foi usada em maior proporção na mistura. A utilização de apenas água como meio reacional fica descartada pois, nestas condições, a absorvância medida do complexo entre o molibdênio e tiocianato é baixa ($A \approx 0,010$), após 2 horas da mistura de todos os reagentes.

TABELA 12: Resultados de absorvância do complexo entre molibdênio e tiocianato obtidos para os experimentos com mistura nos sistemas água-acetona-clorofórmio, água-etanol-acetona e água-etanol-clorofórmio.

Delineamento*			Água-Acetona-Clorofórmio			Água-etanol-Acetona			Água-Etanol-Clorofórmio					
			λ_M	Absorvância		λ_M	Absorvância		λ_M	Absorvância				
1	0	0	460	0,373	0,366		451	0,010	0,009		462	0,263	0,230	
0	1	0	460	0,365	<u>0,406</u>		461	0,267	0,265		463	0,272	0,273	
0	0	1	460	0,385	0,383		460	0,346	0,341		463	0,344	0,345	
1/2	1/2	0	460	0,356	0,360	0,338	459	0,124	0,130	0,141	462	0,275	0,277	0,274
1/2	0	1/2	460	0,363	0,377	0,380	460	0,196	0,197	0,187	462	0,316	0,316	0,307
0	1/2	1/2	460	0,373	0,368		461	0,305	0,351	0,310	462	0,305	0,302	0,300
1/3	1/3	1/3	460	0,361	0,357	<u>0,388</u>	461	0,276	0,268	0,276	463	0,300	0,295	0,297
2/3	1/6	1/6	460	0,347	0,339		460	0,086	0,070		461	0,293	0,289	
1/6	2/3	1/6	460	0,343	0,487		461	0,282	0,276		462	0,286	0,281	
1/6	1/6	2/3	460	0,370	0,384		460	0,306	0,299		462	0,314	0,314	

λ_M : Comprimento de onda médio máximo.

—: Resultados que, se incluídos para estimar o modelo, fazem com que pelo teste F obtenhamos um nível de confiabilidade de apenas 65 %. Discutiremos posteriormente este ponto.

* : As proporções (% m/m) entre os componentes para cada ponto do delineamento nos sistemas estudados estão indicadas na Tabela 9 (Parte Experimental).

Nas Figuras VI, VII E VIII representamos as superfícies de respostas obtidas para os sistemas água-acetona-clorofórmio, água-etanol-acetona e água-

etanol-clorofórmio, respectivamente. Tais superfícies são obtidas tratando-se os dados apresentados na Tabela 12 de acordo com a teoria do Planejamento Experimental com Misturas e obtendo-se as equações mais apropriadas aos modelos estudados para cada sistema. Como indicamos anteriormente no “Levantamento Bibliográfico”, uma das formas de se estimar os termos das equações em sistemas de misturas é através de equações polinomiais, onde para um sistema com “q” componentes a equação para um modelo de primeiro grau, é:

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i$$

da mesma forma para um modelo de segundo grau temos

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j$$

e para a fórmula especial, chamada de polinômio cúbico especial, é

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j + \sum \sum \sum_{i < j < k}^q \beta_{ijk} X_i X_j X_k$$

Para um sistema com três componentes, como é o nosso caso, os modelos acima passam a ser: $\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$

$$\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

$$\eta = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$$

Para a montagem das equações tomamos:

$$\beta_1 = Y_1 \quad \beta_{12} = 4Y_{12} - 2Y_1 - 2Y_2$$

$$\beta_2 = Y_2 \quad \beta_{13} = 4Y_{13} - 2Y_1 - 2Y_3 \quad \beta_{123} = 3\{9Y_{123} - 4(Y_{12} + Y_{13} + Y_{23}) + (Y_1 + Y_2 + Y_3)\}$$

$$\beta_3 = Y_3 \quad \beta_{23} = 4Y_{23} - 2Y_2 - 2Y_3$$

onde, Y indica a resposta média obtida para cada ponto do delineamento experimental.

Outra forma de se estimar os termos das equações em sistemas de mistura é através do cálculo por regressão linear, com auxílio de programas computacionais (ver Revisão Bibliográfica), os quais executam os cálculos estimando os coeficientes das equações utilizando todos os resultados obtidos nos experimentos e não apenas as médias das respostas em cada ponto, como mostramos anteriormente.

Utilizando esta forma de calcular os coeficientes das equações (estimativas através de regressão linear), executamos o cálculo dos erros relacionados a cada termo e efetuamos o teste para a escolha do modelo (linear, quadrático ou cúbico especial), verificamos que para os três sistemas estudados o modelo linear foi o mais adequado. Apresentamos no Apêndice 3 os resultados obtidos no cálculo dos erros relacionados e o teste da escolha do modelo.

Indicamos também nas legendas das Figuras VI, VII e VIII as equações dos modelos mais adequados para os sistemas água-acetona-clorofórmio, água-etanol-acetona e água-etanol-clorofórmio, respectivamente. Para o sistema água-acetona-clorofórmio não temos diferenças significativas na resposta nos pontos do delineamento estudado. De acordo com a equação obtida para a região avaliada, obtemos praticamente um plano com mesma absorvância (máxima). Neste sistema destacamos alguns valores obtidos, indicados na Tabela 12, sendo que mantidos tais valores no cálculo do Teste F para verificarmos a correlação da equação obtida chegamos a um grau de confiabilidade de 65 % (Apêndice 3). Se calcularmos novamente a equação do modelo sem estes valores chegamos a um grau de 95% de confiabilidade. Acreditamos que obtivemos estas medidas com maiores desvios devido à própria característica do sistema estudado, onde a região muito restrita e a alta volatilidade da acetona com conseqüente alteração da massa final e proporção dos componentes ocasionaram estas variações na leitura. A Figura VI mostra a superfície obtida para o modelo linear do sistema água-acetona-clorofórmio quando o cálculo foi feito sem a utilização dos valores mencionados, já que com isto obtém-se um grau de confiabilidade de 95% no modelo apresentado.

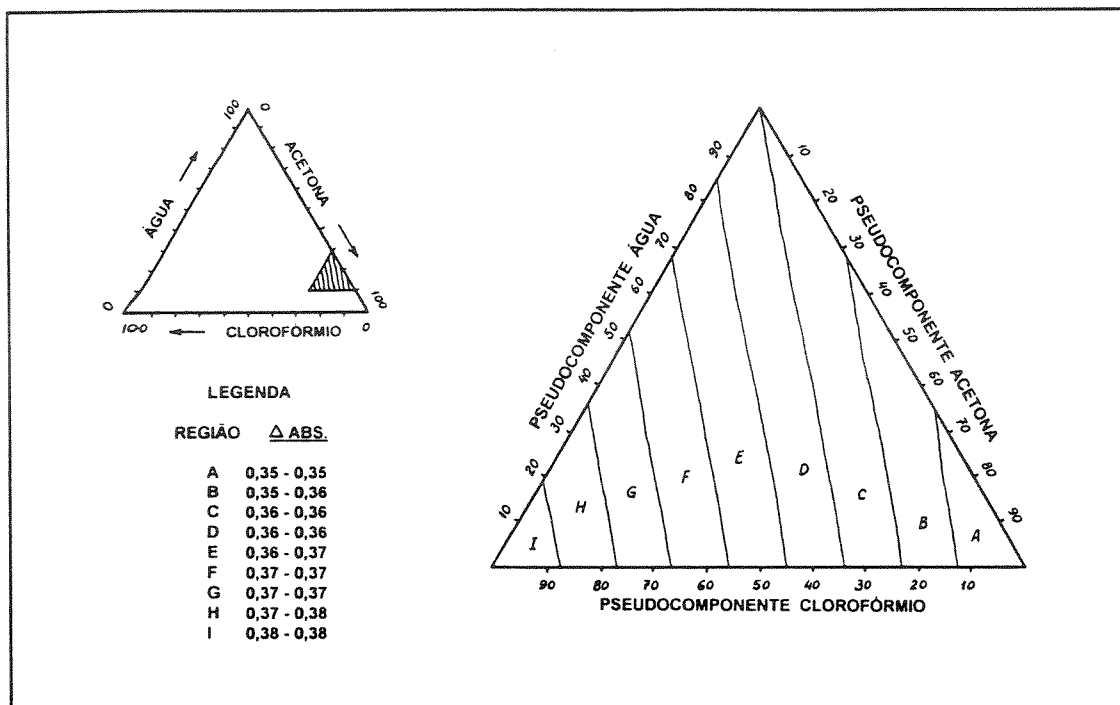


FIGURA VI: Linhas de contorno obtidas no sistema água-acetona-clorofórmio para a reação entre molibdênio e tiocianato. Equação obtida por regressão linear:

$$Y = 0,36 X_1 + 0,35 X_2 + 0,38 X_3$$
 $\pm 0,04$ $\pm 0,05$ $\pm 0,04$

onde, X_1 : pseudocomponente água, X_2 : pseudocomponente acetona e X_3 : pseudocomponente clorofórmio. Y: resposta em absorvância

O sistema água-etanol-acetona mostrou um aumento na resposta a medida que a proporção de acetona e etanol na mistura foi aumentada. No caso do sistema água-etanol-clorofórmio observamos uma tendência no aumento da resposta em função da maior proporção de clorofórmio na mistura. De um modo geral, a absorvância máxima obtida para os três sistemas foi praticamente a mesma, sendo um pouco maior para o

sistema água-acetona-clorofórmio. Apesar da absorbância máxima obtida ser ligeiramente maior quando se usa o sistema água-acetona-clorofórmio, resolvemos não utilizar esta mistura como meio reacional para a determinação de molibdênio com tiocianato, pois a região monofásica neste sistema é muito restrita podendo ocorrer o rompimento de fases por uma ligeira variação das condições envolvidas (reagentes, amostras, componentes, etc) e os erros experimentais neste sistema parecem ser intensificados como já destacamos anteriormente. O sistema água-etanol-acetona não apresentou um aumento de absorbância para justificar o seu uso, pois como o nosso interesse é a extração de molibdênio com α -benzoinoxima por Fase Única (água-etanol-clorofórmio), após a separação do metal na fase orgânica de clorofórmio, para utilizarmos o sistema em questão para a determinação precisaríamos passar o metal para solução aquosa e introduzi-lo no meio reacional. O uso do sistema água-etanol-acetona só seria viável, então, se tivéssemos obtido uma absorbância muito superior às obtidas para os demais sistemas estudados.

Com os resultados obtidos, observamos que o sistema água-etanol-clorofórmio serve aos nossos propósitos de extração por Fase Única e para compor o meio de determinação através da reação do molibdênio extraído com tiocianato. Escolhemos uma mistura de 13%, 42% e 45% m/m em água, clorofórmio e etanol, respectivamente, para compor o meio de determinação do molibdênio extraído, pois esta composição se encontra na região de melhor resposta (Figura VIII). Como até então a reação de determinação tinha sido feita na ausência de α -benzoinoxima (ABO), procedemos novamente à reação, com adição de $1,2 \times 10^{-4}$ moles de ABO e preparamos uma mistura final com a proporção de água, etanol e clorofórmio escolhida e massa final de 15,0 g. O espectro do complexo formado entre molibdênio e tiocianato na presença e na ausência de ABO foram idênticos, com mesma absorbância e com o mesmo comprimento de onda máximo. Isto nos indicou que, nas condições utilizadas, o molibdênio se desloca do complexo formado com ABO para formar o novo complexo com tiocianato. Deste modo, podemos executar o procedimento de determinação de Mo(VI) sem a destruição do complexo extraído entre molibdênio e ABO.

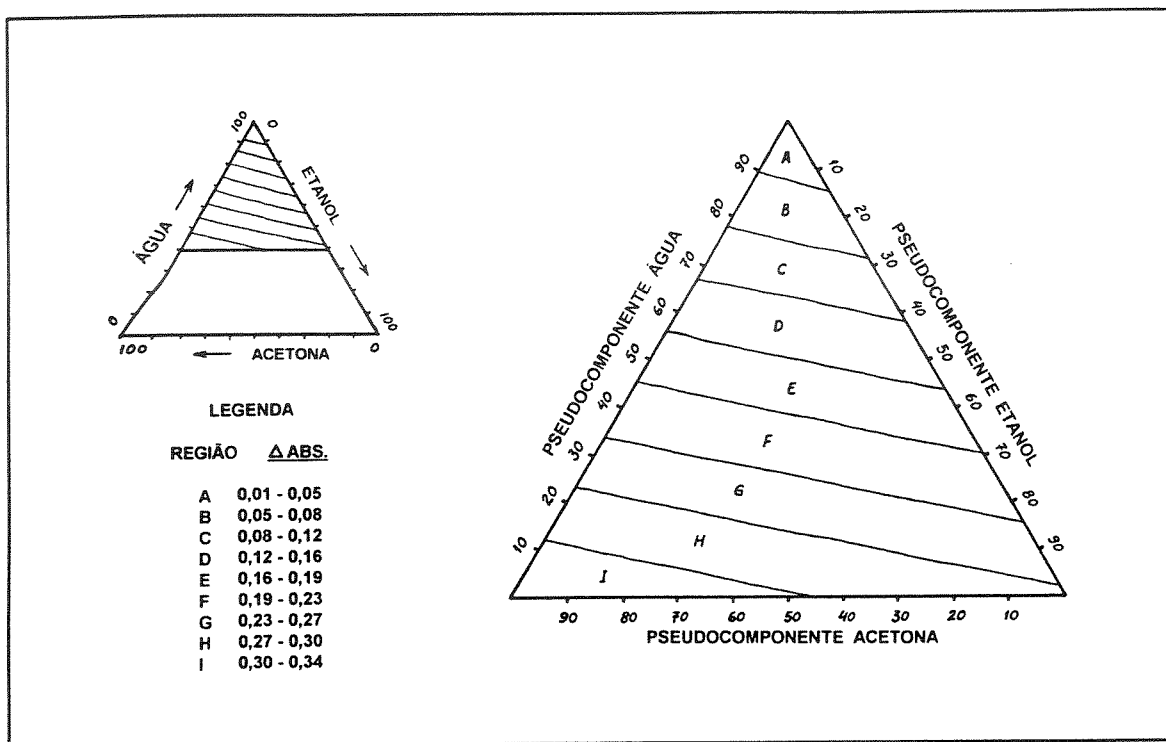


FIGURA VII: Linhas de contorno obtidas no sistema água-etanol-acetona para a reação entre molibdênio e tiocianato. Equação obtida por regressão linear:

$$Y = 0,01 X_1 + 0,27 X_2 + 0,34 X_3$$

$\pm 0,05$ $\pm 0,05$ $\pm 0,05$

onde, X_1 : pseudocomponente água, X_2 : pseudocomponente etanol e X_3 : pseudocomponente acetona. Y: resposta em absorbância

Com a ajuda de um picnômetro ($V = 27,013 \pm 0,007$ mL) medimos a densidade da solução de 13% m/m em água, 42% m/m em clorofórmio e 45% m/m em etanol e chegamos ao valor de $1,03 \pm 0,01$ g/mL. Sabendo a densidade da solução composta

pela proporção de componentes escolhida, podemos estimar o volume de cada componente da mistura se o volume final for de 25,00 mL (balão volumétrico). Assim quando executarmos a reação de determinação em balões volumétricos de 25,00 mL teremos que adicionar 3,4 mL de água, 14,7 mL de etanol e 7,3 mL de clorofórmio para comporem o meio reacional. Procedemos então como indicado na parte experimental, adicionando sobre 9,10 mL de solução de ABO 1% m/v ($4,00 \times 10^{-4}$ moles em solução clorofórmio:etanol na proporção de 88%:12% m/m) mais 1,00 mL de uma solução padrão de molibdênio e a solução Coquetel com proporções de 81%:19% m/m em etanol:água, até completar o volume do balão volumétrico de 25,00 mL. Nestas condições, construímos

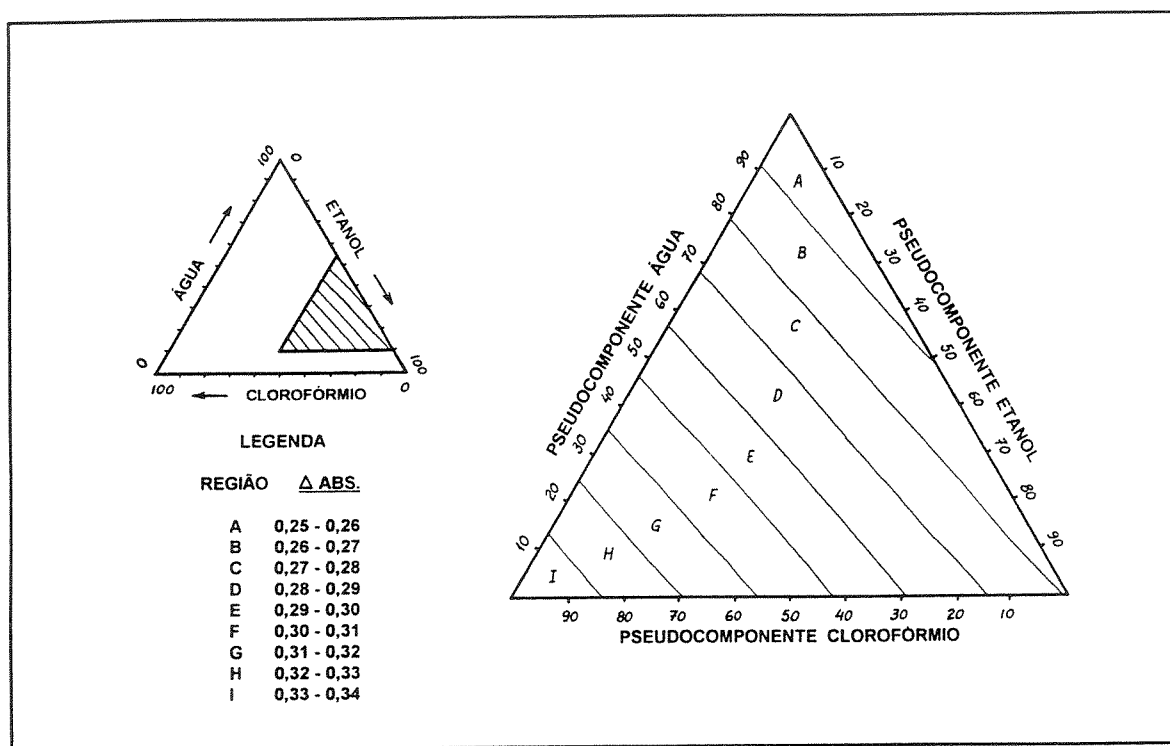


FIGURA VIII: Linhas de contorno obtidas no sistema água-etanol-clorofórmio para a reação entre molibdênio e tiocianato. Equação obtida por regressão linear:

$$Y = 0,25 X_1 + 0,27 X_2 + 0,34 X_3$$

$$\pm 0,04 \quad \pm 0,04 \quad \pm 0,04$$

onde, X_1 : pseudocomponente água, X_2 : pseudocomponente etanol e X_3 : pseudocomponente clorofórmio. Y: resposta em absorbância

uma curva de calibração variando a concentração da solução padrão de Mo(VI) obtendo nos balões volumétricos concentrações finais de 1,0; 2,0; 6,0 e 8,0 µg/mL de molibdênio.

A curva de calibração obtida pode ser descrita pela equação.

$Y = 0,158 C_{Mo} + 0,014$, com $r^2 = 0,9998$ onde C_{Mo} está em termos de µg/mL. Com esta equação calculamos o índice de sensibilidade de Sandell⁽¹⁾, obtendo-se o valor de 0,006.

O Índice de Sandell é uma outra maneira de se comparar as Absortividades obtidas dos complexos em cada método, já que relaciona a concentração do elemento a ser determinado com a absorbância na solução final obtida.

O valor encontrado é similar à maioria dos outros métodos espectrofotométricos de determinação de molibdênio indicados na Tabela 13. Apesar de estarmos comparando a sensibilidade em termos da determinação na solução final obtida e não nas amostras, os resultados fornecem uma indicação favorável de que o método de determinação estudado pode ser utilizado na determinação de molibdênio, ficando ainda em aberto o tratamento prévio da amostra antes da reação com tiocianato propriamente dita.

Passamos a verificar então a influência de cada reagente na reação entre o molibdênio e tiocianato, quando utilizamos a mistura 13% de água, 42% de clorofórmio e 45% de etanol como meio de reação. Como indicado na Parte Experimental, variamos a concentração dos reagentes na solução Coquetel e mantivemos constante a concentração de ABO (0,016 mol/L) e de molibdênio (1,00 µg/mL, equivalente a $1,04 \times 10^{-5}$ mol/L) nos balões volumétricos de 25,00 mL.

Observamos poucas variações na absorbância com as mudanças nas concentrações dos reagentes. Devemos destacar entretanto que na ausência de SnCl₂, ácido ascórbico e Fe(II) as absorbâncias medidas sofreram grandes variações, durante os 30 minutos iniciais da reação. Após 18 horas, as diferenças nas respostas são minimizadas. A Tabela 14 traz os resultados obtidos com a variação das concentrações dos reagentes. Iniciamos variando a concentração analítica de HCl e, posteriormente, também as concentrações analíticas de NH₄SCN, SnCl₂, ácido ascórbico e de Fe(II). As Figuras IX e

¹ O índice de sensibilidade de Sandell toma o valor de $\mu\text{gMo}/\text{cm}^2 \approx 0,001$ de absorbância.

X apresentam as respostas em termos de absorvância contra o tempo de reação na ausência de SnCl_2 e de ácido ascórbico, respectivamente.

TABELA 13: Índice de sensibilidade de Sandell para diversos métodos de determinação de molibdênio [2].

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO	ÍNDICE DE SENSIBILIDADE DE SANDELL
SCN- SnCl_2 (álcool isopentílico)	0.007 (467 nm)
SCN- SnCl_2 (éter isopropílico)	0.009 (490 nm) e 0.005 (465 nm)
SCN- SnCl_2 (metil isobutil cetona)	0.009 (500 nm)
SCN- SnCl_2 (pentil acetato)	0.005 (470 nm)
SCN- CuCl , 60% acetona	0.005 (460 nm)
Ditiol (isopentil acetato)	0.005 (680 nm)
Ditiol (tetracloreto de carbono)	0.004 (680, 670 nm)
8-hidroxiquinolina (clorofórmio)	0.012 (380 nm)
Propilfluorona e antipirina (clorofórmio)	0.0007 (515 nm)
Hidroxilamina e PAR	0.0035 (530 nm)
Ácido mercaptoacético	0.025 (365 nm)
SCN- SnCl_2 (13% água, 42% clorofórmio e 45% etanol)	0.006 (462 nm)

Uma das principais características da reação entre o molibdênio e tiocianato, tanto em meio homogêneo como em procedimentos de extração, é a formação de gradientes de coloração na solução ou solvente extrator, quando as condições reacionais não são bem adequadas (concentrações de ácido e de redutor, o uso de solventes impuros, etc). Esta característica da reação torna-se responsável por instabilidades na leitura e consequentes erros na determinação. Em processos de extração isto é provavelmente devido à reoxidação do complexo formado $\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{SCN})_5]\}$, que possui uma coloração alaranjada característica e que recebe tons avermelhados quando ocorre formação dos complexos de Fe(III) com tiocianato.

TABELA 14: Concentrações dos reagentes na solução Coquetel e as respectivas absorbâncias obtidas após 30 minutos e 18 horas da mistura desta solução com o molibdênio ($1.00 \mu\text{g/mL}$ ou $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) e α -benzoinoxima ($0,016 \text{ mol/L}$) presentes em balões volumétricos de 25,00 mL. Os experimentos foram feitos em duplicata.

Exper.	Concentração dos Reagentes (moles/L)					Absorbância	
	HCl	NH ₄ SCN	SnCl ₂	Ác. asc.	Fe(II)	30 min.	18 horas
I	0,03	0,24	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,149 0,154	-----
II	0,10	0,24	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,160 0,163	0,160 0,168
III	0,17	0,24	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,169 0,163	0,167 0,169
IV	0,10	0,25	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,162 0,167	0,167 0,164
V	0,10	0,30	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,162 0,164	0,167 0,169
VI	0,10	0,35	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,163 0,166	0,168 0,167
VII	0,10	0,40	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,167 0,170	0,170 0,170
VIII	0,10	0,45	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,161 0,168	0,170 0,166
IX	0,10	0,50	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,155 0,153	0,164 0,161
X	0,10	0,20	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,165 0,166	0,170 0,167
XI	0,10	0,15	1,05 E-2	0,057	3,32 E-4	0,162 0,165	0,161 0,167
XII	0,11	0,40	1,33 E-2	0,057	3,32 E-4	0,163 0,175	0,172 0,164
XIII	0,12	0,40	1,77 E-2	0,057	3,32 E-4	0,163 0,172	0,162 0,162
XIV	0,08	0,40	0,44 E-2	0,057	3,32 E-4	0,162 0,158	0,162 0,166
XV	0,07	0,40	zero	0,057	3,32 E-4	0,079 0,067	0,151 0,148
XVI	0,10	0,40	0,89 E-2	0,057	3,32 E-4	0,166 0,164	0,164 0,164
XVII	0,10	0,40	0,89 E-2	0,011	3,32 E-4	0,166 0,181	0,169 0,167
XVIII	0,10	0,40	0,89 E-2	0,034	3,32 E-4	0,160 0,162	0,165 0,166
XIX	0,10	0,40	0,89 E-2	0,080	3,32 E-4	0,163 0,162	0,162 0,165
XX	0,10	0,40	0,89 E-2	0,102	3,32 E-4	0,163 0,166	0,163 0,165
XXI	0,10	0,40	0,89 E-2	zero	3,32 E-4	0,215 0,293	0,134 0,133
XXII	0,10	0,40	0,89 E-2	0,057	zero	0,126 0,129	0,159 0,163
XXIII	0,10	0,40	0,89 E-2	0,057	0,26 E-4	0,159 0,160	0,164 0,164
XXIV	0,10	0,40	0,89 E-2	0,057	1,79 E-4	0,164 0,161	0,168 0,166
XXV	0,10	0,40	0,89 E-2	0,057	4,85 E-4	0,164 0,159	0,161 0,165

----- : Precipitação, Ac. asc.: ácido ascórbico.

Os experimentos I, XV, XXI e XXII foram os que apresentaram maiores variações na absorbância.

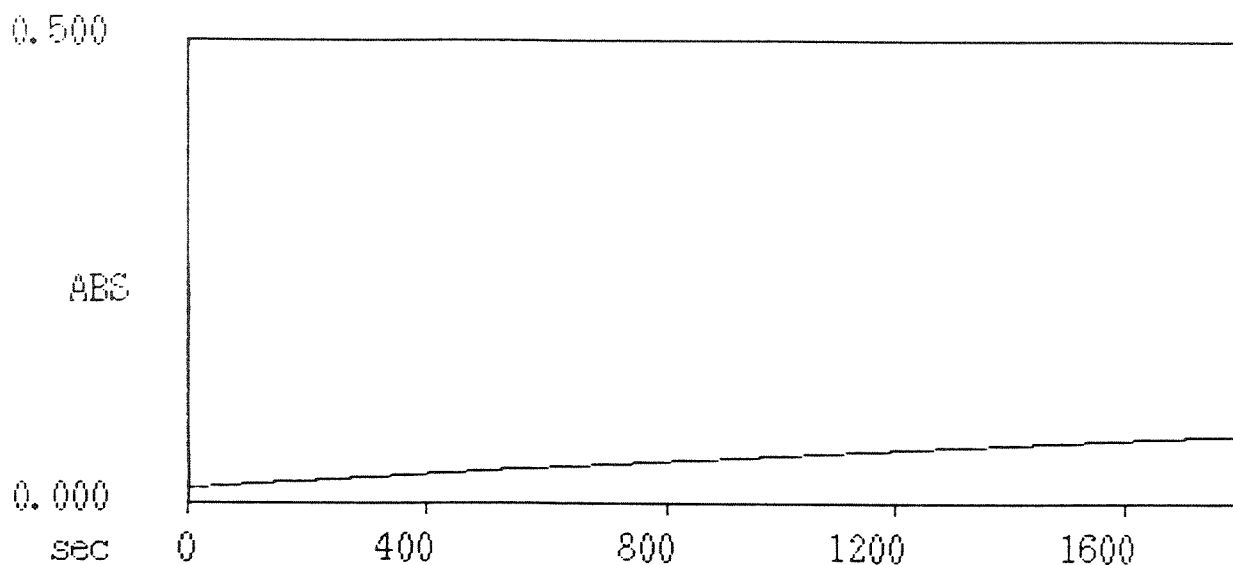


FIGURA IX: Absorbância vs o tempo quando executamos a reação entre o molibdênio e o tiocianato pela adição da solução Coquetel com as seguintes concentrações de reagentes em {moles/L}: SnCl_2 {0}; ácido ascórbico {0,057}; NH_4SCN {0,40}; HCl {0,07} e Fe(II) $\{3,3 \times 10^{-4}\}$, sobre o molibdênio ($1,00 \mu\text{g/mL}$ ou $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) e α -benzoinoxima ($0,016 \text{ mol/L}$) presentes em balões volumétricos de $25,00 \text{ mL}$. Registro obtido do espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000.

Nas concentrações de reagentes estudadas observamos que o SnCl_2 age rapidamente na redução do molibdênio mas, por outro lado, por si só, não evita a formação de gradientes de coloração (Figura X). O ácido ascórbico, por sua vez, provoca uma redução mais lenta do molibdênio nas condições estudadas, observando-se que ocorre

um aumento gradativo da coloração do complexo entre o metal e o tiocianato (Figura IX) , mas evita-se a formação dos citados gradientes em solução.

Como já citamos, os gradientes de coloração na solução parecem ocorrer por formação de complexos entre Fe(III) e tiocianato. Aparentemente, quando temos apenas cloreto estanoso como redutor neste meio reacional, o equilíbrio não se desloca prontamente no sentido da formação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]$, pois a formação de complexos entre Fe(III) e tiocianato também seria bastante favorecida. Parecendo ocorrer uma competição entre estes equilíbrios, com a consequente formação dos gradientes. Na presença apenas de ácido ascórbico, aparentemente ocorre uma complexação intensa do Fe(III) por este reagente [66] e consequentemente não se observa a formação dos gradientes em solução, ocorrendo a formação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]$ lentamente (Figura IX). Esta explicação proposta também se baseia em comentários feitos por Seron [66], de que: a complexação do íon férrico pelos íons ascorbato (HA^-) é uma reação muito mais rápida do que a redução do íon férrico pelo ácido (H_2A) e o complexo $[\text{Fe}(\text{III})\text{HA}^-]$ é mais estável que o complexo $[\text{Fe}(\text{II})\text{HA}^-]$, entre pH 2 e 8.

A ausência de Fe(II) realmente reduz o valor da absorvância medida mas, após 18 horas da mistura dos reagentes, este efeito é minimizado. O aumento da concentração de HCl levou à uma maior facilidade na formação de gradientes em solução e baixas concentrações de ácido provocam precipitações após 18 horas, devido provavelmente à hidrólise do SnCl_2 .

Escolhemos, então as seguintes concentrações em {moles/L} para preparar a solução Coquetel: ácido ascórbico $\{5,7 \times 10^{-2}\}$; NH_4SCN $\{4,0 \times 10^{-1}\}$; SnCl_2 $\{8,9 \times 10^{-3}\}$; HCl $\{9,4 \times 10^{-2}\}$ e Fe(II) $\{3,3 \times 10^{-4}\}$. Construímos curvas de calibração na presença e ausência de α -benzoinoxima (ABO), utilizando as concentrações de reagentes estabelecidas. A Figura XI mostra estas curvas, sendo que em concentrações mais elevadas

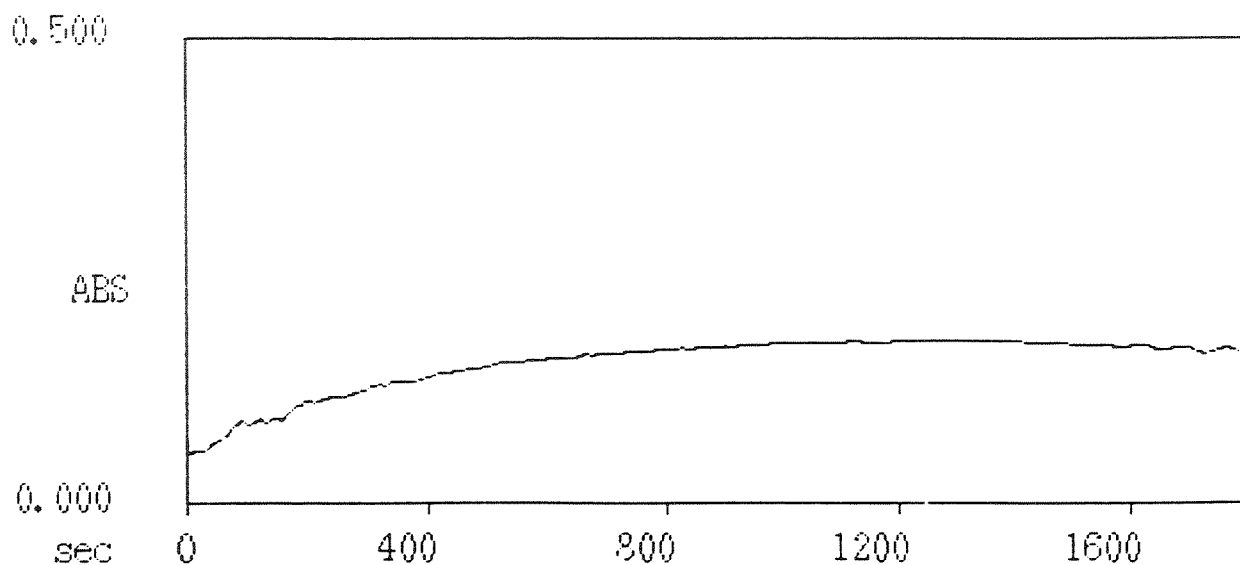


FIGURA X: Absorbância vs o tempo quando executamos a reação entre o molibdênio e o tiocianato pela adição da solução Coquetel com as seguintes concentrações de reagentes em {moles/L}: ácido ascórbico{0}; SnCl_2 $\{8.9 \times 10^{-3}\}$; NH_4SCN $\{0,40\}$; HCl $\{0,096\}$ e Fe(II) $\{3,32 \times 10^{-4}\}$, sobre o molibdênio ($1,00 \mu\text{g/mL}$ ou $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) e α -benzoinoxima ($0,016 \text{ mol/L}$) presentes em balões volumétricos de $25,00 \text{ mL}$. Registro obtido do espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000.

de molibdênio a ABO passa a influir na absorbância medida. Acima de $8,35 \times 10^{-5}$ moles de molibdênio ($8,0 \mu\text{g/mL}$) este efeito é mais evidenciado. Acreditamos que em maiores concentrações de metal as concentrações dos reagentes não são suficientes para permitirem a reação de todo o molibdênio presente, por deslocamento de equilíbrio do complexo formado entre o metal e ABO, para a formação do novo complexo com tiocianato.

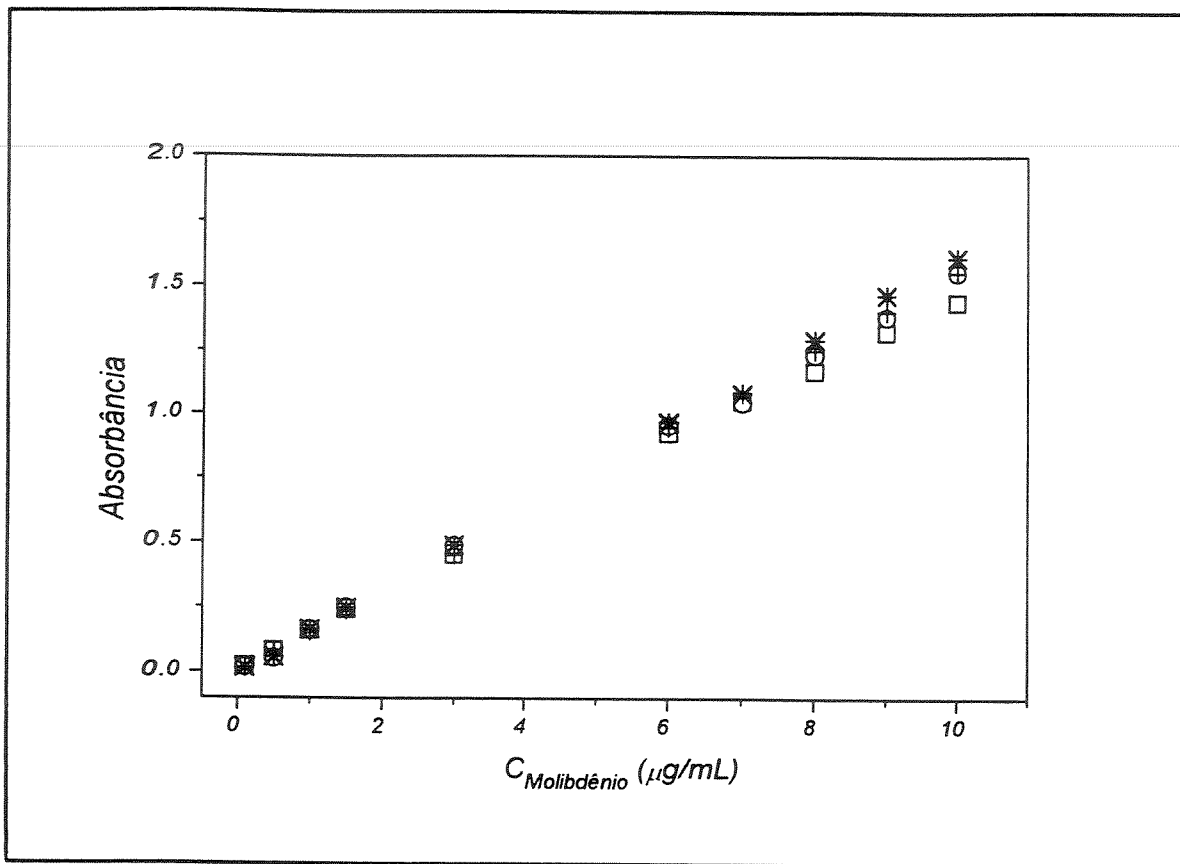


FIGURA XI: Curvas de Calibração obtidas com as concentrações de reagentes escolhidas, na presença e ausência de α -benzoinoxima (ABO). Em 30 minutos e após 24 horas da mistura da solução Coquetel com o molibdênio e com a ABO. Mantendo-se a mistura final na proporção de 13% m/m de água, 42% m/m de clorofórmio e 45% m/m de etanol. Com ABO (\square), sem ABO (+), com ABO após 24 h (o) e sem ABO após 24 h (*).

Passamos então a estudar a extração de molibdênio com α -benzoinoxima (ABO) por Fase Única, visando determinar e a porcentagem de extração. Na extração convencional o complexo extraído molibdênio^{VI}: α -benzoinoxima apresenta-se na razão 1:2, provavelmente na forma $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$. Como nos trabalhos executados sobre a extração por Fase Única, muitas vezes, constatou-se que a proporção entre o metal e o complexante pode estar praticamente estequiométrica para se obter uma extração quantitativa, iniciamos os estudos com quantidades de ABO cerca de 10 vezes a

de molibdênio ($41,1 \times 10^{-5}$ mol/kg de ABO para $3,65 \times 10^{-5}$ mol/kg de molibdênio, contidos nos 21,4 g de Fase Única antes da extração). A curva de extração vs pH_{FU} , obtida com esta concentração de ABO, é mostrada na Figura XII, onde podemos observar uma maior porcentagem de extração em $\text{pH}_{\text{FU}} = 2,0$ que é o pH_{FU} obtido pela construção da Fase Única usando clorofórmio saturado com HCl.

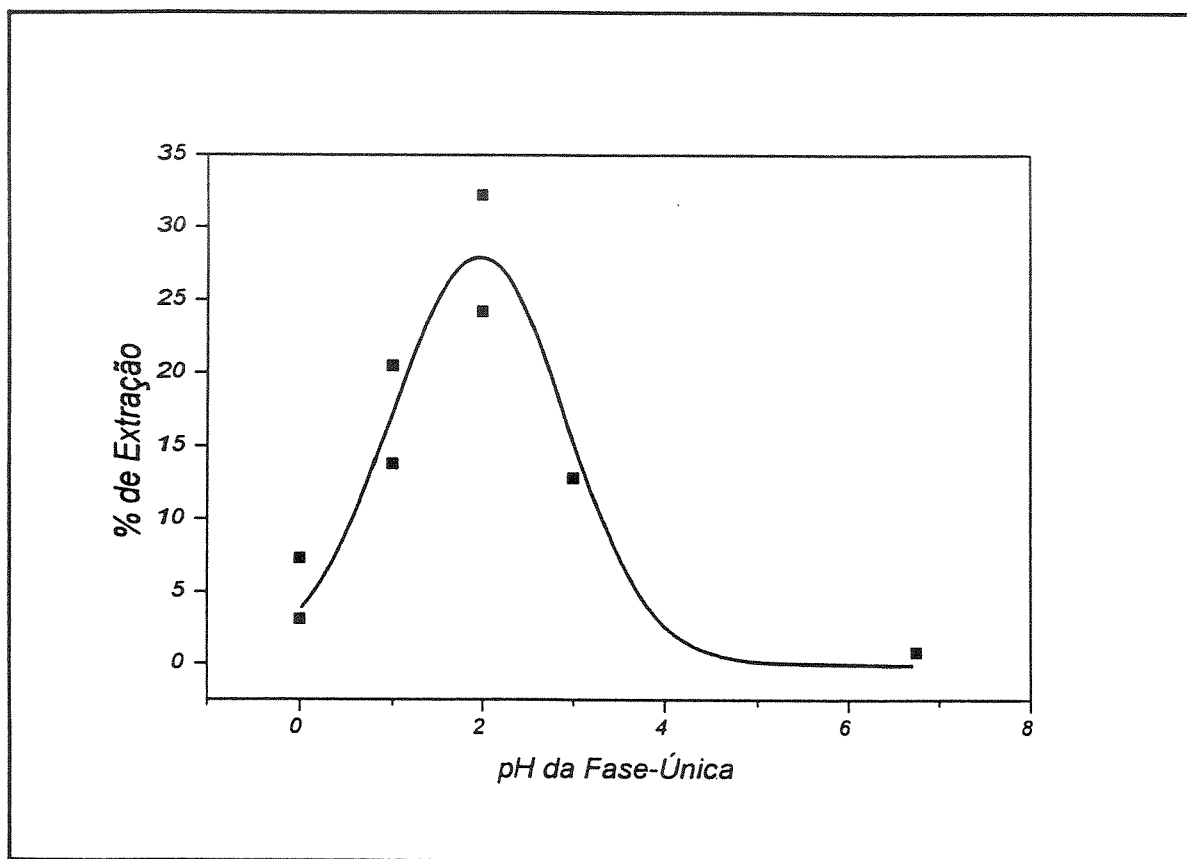


FIGURA XII: Curva da porcentagem de Extração por Fase Única vs pH_{FU} com $C_{\text{ABO}} \approx 10 \times C_{\text{Mo}}$. O rompimento das fases foi provocado pela adição de 50,0 mL de água a temperatura de 40°C sobre as Fases Únicas contendo $41,1 \times 10^{-5}$ mol/kg de ABO e $3,65 \times 10^{-5}$ mol/kg de molibdênio e com proporções de 6,0 mL de água, 12,0 mL de etanol e 4,0 mL de clorofórmio (21,4 g).

Preparamos uma Fase Única nas proporções estabelecidas, usando clorofórmio saturado com HCl (de modo que o pH_{FU} fosse igual a 2,0), e então

aumentamos gradativamente a quantidade de ABO para verificarmos o seu efeito sobre a eficiência da extração. Experiências preliminares indicam que a porcentagem de extração sobe de aproximadamente 30% para 90% quando a quantidade de ABO passa de 41.1×10^{-5} mol/kg para 411×10^{-5} mol/kg, como indicado na Figura XIII. Durante os experimentos notamos que o uso de maiores quantidades de ABO provocavam precipitação na Fase Única utilizada, após cerca de 1 (uma) hora, provavelmente o próprio complexo de ABO com molibdênio. Sendo assim, utilizamos a concentração de 58.7×10^{-4} moles/kg de ABO na Fase Única para executarmos os próximos estudos.

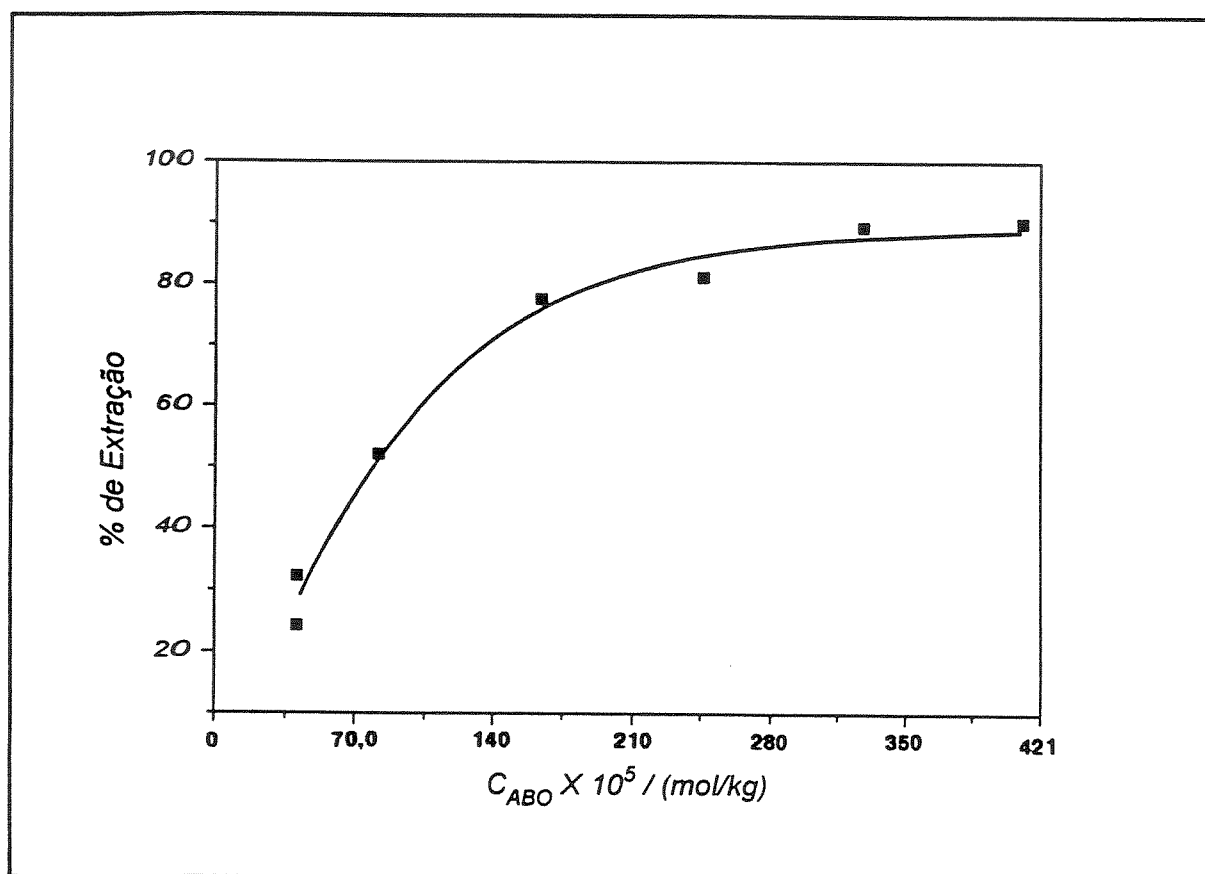


FIGURA XIII: Efeito da concentração (mol por kg de Fase Única) de α -benzoinoxima (ABO) na eficiência da extração (% de extração) no procedimento por Fase Única em $\text{pH}_{FU} = 2,0$. O rompimento das fases foi provocado pela adição de 50,0 mL de água a temperatura de 40°C sobre os 21,4 g de Fase Única contendo $7,81 \times 10^{-7}$ mol de molibdênio.

Notamos na Figura XIII que o máximo de extração já é obtido ao redor de 288×10^{-5} mol/kg de ABO, a opção por uma maior concentração de ABO consiste no fato de que posteriormente, para a construção de uma curva de calibração, vamos utilizar também quantidades maiores de molibdênio e vamos necessitar manter a porcentagem de extração constante, independente da quantidade de metal.

Como as reprodutibilidades das extrações estavam baixas, resolvemos comparar o procedimento de quebra de fases com adição de água sobre Fase Única com o da adição de Fase Única sobre água. O segundo procedimento mostrou-se mais reprodutível do que o primeiro, que vinha sendo utilizado. A Tabela 15 traz os resultados obtidos nestes experimentos.

TABELA 15: Extrações por Fase Única com o procedimento de quebra de fases com adição de água sobre Fase Única e com adição de Fase Única sobre água.

Água sobre Fase Única			Fase Única sobre Água		
Concentrações ($\mu\text{g/mL}$)	b.m.	% E	Concentrações ($\mu\text{g/mL}$)	b.m.	% E
1 F.A. = 0,243	98%	90%	1 F.A. = 0,294	96%	86%
F.O. = 2,708			F.O. = 2,580		
2 F.A. = 0,545	96%	78%	2 F.A. = 0,282	99%	89%
F.O. = 2,337			F.O. = 2,681		
3 F.A. = 0,302	94%	84%	3 F.A. = 0,366	99%	87%
F.O. = 2,515			F.O. = 2,600		

b.m.: balanço de massa, F.A.: fase aquosa, F.O.: fase orgânica e % E: eficiência de extração.

Então, construímos novamente a curva da porcentagem de extração vs pH_{FU} , utilizando o procedimento de adição da Fase Única sobre água para provocar o rompimento das fases. A Figura XIV mostra a curva obtida e os resultados nos dois procedimentos de rompimento de fases (em $\text{pH}_{\text{FU}} = 2,0$) contidos na Tabela 15.

O procedimento de extração por Fase Única neste estágio dos estudos compreendia: preparar a mistura homogênea na proporção de 4.0 mL de clorofórmio saturado com HCl; 12.0 mL de etanol contendo 880×10^{-7} moles de ABO e 5.0 mL de água contendo 1.0 mL da solução padrão de molibdênio de $75 \mu\text{g/mL}$, proceder a extração com adição da Fase Única sobre 50 mL de água a 40°C , separar as fases e determinar a quantidade de molibdênio em cada uma delas. Nestas condições obtivemos uma eficiência de extração ao redor de 90%, com boa reprodutibilidade. Ainda assim, outros estudos foram feitos, visando um aumento da porcentagem de extração.

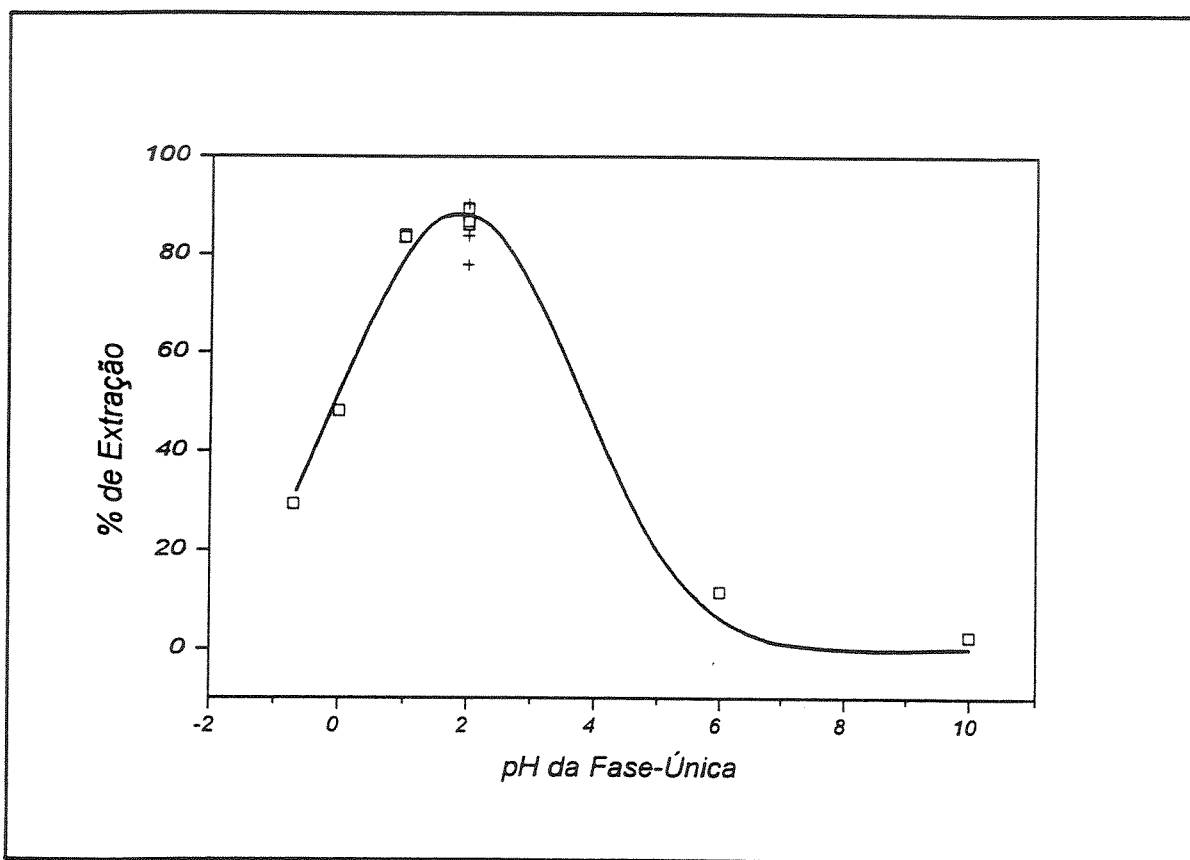


FIGURA XIV: Curva da porcentagem de Extração por Fase Única vs pH_{FU} com $C_{\text{ABO}} \approx 100 \times C_{\text{Mo}}$. O rompimento das fases foi provocado utilizando-se 50,0 mL de água a temperatura de 40°C e 21,4 g de Fase Única contendo 880×10^{-7} moles de ABO e $7,81 \times 10^{-7}$ moles de molibdênio na proporção de 6,0 mL de água, 12,0 mL de etanol e 4,0 mL de clorofórmio. Procedimento de adição de Fase Única sobre água () e de água sobre Fase Única (+).

Em extração por Fase Única, a adição de sais (chamado de efeito salino) e ácidos na água de separação pode provocar efeitos na eficiência de extração [51]. O efeito salino traz geralmente um aumento na extração [51]. Para verificar estes efeitos sobre o nosso sistema executamos um planejamento experimental na forma de um fatorial 2^3 , utilizando como variáveis as concentrações analíticas de cloreto de sódio e ácido clorídrico na água de separação e a concentração de α -benzoinoxima (ABO) na Fase Única.

Na Tabela 16 encontram-se os resultados obtidos para o planejamento fatorial executado, através dos quais podemos calcular os efeitos relacionados para cada variável sobre a % de extração, observados ao se passar as variáveis do nível (-) para o nível (+). Descritos como:

Média = $84 \pm 0,3$

Efeitos principais: /NaCl/ = $1,0 \pm 0,6$; /HCl/ = $- 3,8 \pm 0,6$; /ABO/ = $10,8 \pm 0,6$

Efeitos de interação: /NaCl//HCl/ = $- 2,0 \pm 0,6$; /NaCl//ABO/ = $0,9 \pm 0,6$; /HCl//ABO/ = $2,0 \pm 0,6$; /NaCl//HCl//ABO/ = $1,7 \pm 0,6$.

Como se verifica pelos resultados obtidos, ao aumentarmos a concentração de ABO na Fase Única observamos um grande aumento na porcentagem de extração, enquanto que a adição de NaCl e HCl na água de separação não trazem vantagens significativas no procedimento. A adição de HCl, pelo contrário, tem um efeito negativo na extração por Fase Única do molibdênio com ABO.

Executamos alguns experimentos com adição de HCl e de NaCl na água de separação, em concentrações menores do que as testadas no planejamento fatorial, além de HNO_3 e de NaNO_3 . Nenhum dos experimentos resultou em porcentagens de extração maiores que 90 %. Quase sempre ficam na faixa de 80 a 90%.

Como havíamos mencionado anteriormente, Seron [8] utilizou o sistema água-etanol-clorofórmio com o quelante 8-hidroxiquinolina para a extração por Fase Única de Al, Fe, Cu e Zn. Em seus estudos, indica a necessidade de uma pequena

agitação, após a separação de fases, para que a emulsão formada se disperse. Resolvemos testar este procedimento, visando melhorar a extração em nosso sistema.

Executamos o procedimento de extração com agitação usando água e solução de NaCl 0,5 mol/L para provocar o rompimento das fases. Testamos também a quebra das fases a 40 °C e à temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 17, os quais indicam que o uso de água aquecida para a quebra das fases provoca uma diminuição da % de extração quando se procede a agitação na interface das soluções. O uso da solução de NaCl parece não influir significativamente nos resultados.

TABELA 16: Planejamento experimental para avaliar a influência da adição de sais e ácidos na água de separação com relação a % de extração obtida nos procedimentos por Fase Única. O rompimento das fases foi provocado pela adição de Fases Únicas contendo $7,81 \times 10^{-7}$ moles de molibdênio e as quantidades adequadas de ABO (mantendo-se as proporções de 6,0 mL de água, 12,0 mL de etanol e 4,0 mL de clorofórmio saturado com HCl totalizando 21,4 g) sobre 50,0 mL de água a temperatura de 40 °C.

		VARIÁVEIS			NÍVEIS	
		I - C_{NaCl} na água de separação			(-) 0 mol/L	(+) 0,5 mol/L
		II - C_{HCl} na água de separação			(-) 0 mol/L	(+) 0,5 mol/L
		III - C_{ABO} na Fase Única			(-) $2,06 \times 10^{-3}$ mol/kg	(+) $4,11 \times 10^{-3}$ mol/kg
Exp.	ordem	Níveis das Variáveis			Molibdênio extraído	
		I	II	III	(% \pm desvio)	
I	3	-	-	-	80 \pm 1	
II	6	+	-	-	84 \pm 2	
III	9	-	+	-	77,9 \pm 0.6	
IV	5	+	+	-	74 \pm 2	
V	8	-	-	+	89,3 \pm 0.4	
VI	4	+	-	+	91,7 \pm 0.6	
VII	2	-	+	+	88 \pm 1	
VIII	7	+	+	+	89 \pm 2	
Branco	1	0	0	0	-----	

Ordem: ordem de execução dos experimentos (Exp.)

Após estes experimentos optamos por executar a extração por Fase Única pela adição da Fase Única sobre água, à temperatura ambiente, com uma rápida agitação na interface das soluções após a separação das fases.

Em extração convencional com α -benzoinoxima (ABO), o estado de oxidação aparente do molibdênio é VI. Acreditando na possibilidade do molibdênio em Fase Única se reduzir a Mo(V) ou talvez a Mo(III), o que diminuiria a sua porcentagem de extração, executamos alguns experimentos adicionando agentes oxidantes na Fase Única, tentando aumentar a eficiência de extração. Na Tabela 18 mostramos os resultados obtidos quando adicionamos à Fase Única formada (1,0 mL de água contendo 75 μg de molibdênio, 12,0 mL de etanol contendo 880×10^{-7} moles de ABO e 4,0 mL de clorofórmio saturado com HCl) 5,0 mL das seguintes soluções: peróxido de hidrogênio 0,3 mol/L, peróxido de hidrogênio 1,5 moles/L, persulfato de amônio 0,10 mol/L e persulfato de amônio 0,30 mol/L. Comparamos apenas as absorvâncias obtidas após o tratamento da fase orgânica separada na extração (adição da Solução Coquetel).

TABELA 17: Resultados do procedimento de extração por Fase Única com agitação na interface das soluções após o rompimento de fases. Solução de separação (água deionizada ou solução de NaCl 0,5 mol/L) a temperatura de 40 °C ou a temperatura ambiente.

AGUA DEIONIZADA				SOLUÇÃO DE NaCl 0,5 mol/L			
T ambiente		40 °C		T ambiente		40 °C	
% E	b.m. (%)	% E	b.m. (%)	% E	b.m. (%)	% E	b.m. (%)
92,8	100,0	82,6	95,0	91,2	98,8	83,7	97,9
90,1	98,0	81,7	94,6	90,7	99,2	81,5	94,5
-----	-----	83,0	95,8	90,6	99,1	82,9	95,7

b.m.: balanço de massa.

Constatamos que a adição de agentes oxidantes à Fase Única não trouxe vantagens à extração. Pelo contrário, quando adicionamos um agente oxidante forte e em grande quantidade, como foi o caso do peróxido de hidrogênio, não ocorreu extração do molibdênio. Isto pode estar indicando uma decomposição do complexo de molibdênio extraído. Já o persulfato não provocou influências marcantes no processo de extração, mas para concentrações mais elevadas de oxidante também indicou uma queda na eficiência da extração.

TABELA 18: Adição de agentes oxidantes à Fase Única. Absorbâncias obtidos no tratamento da fase orgânica após a execução do procedimento de extração por Fase Única.

ABSORBÂNCIAS OBTIDAS NO TRATAMENTO DA FASE ORGANICA				
Fase Única sem oxidante	Fase Única com peróxido de hidrogênio		Fase Única com persulfato de amônio	
	0,23 mol/kg	0,047 mol/kg	0,047 mol/kg	0,023 mol/kg
0,351	0,001	0,002	0,351	0,355
0,362	0,001	0,002	0,337	0,359
0,358	0,002	0,001	0,342	0,352

Decidimos então estabelecer o procedimento de extração pela simples adição da Fase Única sobre 50.0 mL de água deionizada, à temperatura ambiente onde, após a separação de fases, agitamos levemente a interface e tomamos imediatamente a fase orgânica. Usando este procedimento partimos para a construção das curvas de calibração com extração, cujos resultados foram listados na Tabela 19.

TABELA 19: Valores de absorvância encontrados para as curvas de calibração executadas pela extração de molibdênio com α -benzoinoxima por Fase Única. A determinação é feita pela reação com tiocianato no meio água-etanol-clorofórmio em balões volumétricos de 25,00 mL.

C_{Mo} ($\mu\text{g/mL}$)	Curva de Calibração (1)		Curva de Calibração (2)				
	ABS	C_{Mo} ($\mu\text{g/mL}$)	ABS	C_{Mo} ($\mu\text{g/mL}$)	ABS	C_{Mo} ($\mu\text{g/mL}$)	ABS
0,05	0,012	0,1 *	0,017 $\pm 0,001$	1,0	0,152	6,0	0,864
0,06	0,014	0,3	0,046	2,0	0,291	8,0	1,144
0,07	0,015	0,4	0,059	3,0	0,424	9,0	1,230
0,08	0,012	0,5	0,079	4,0 *	0,58 $\pm 0,01$	10,0	1,286

* Pontos executados em replicatas de 8 experimentos.

(1) $Y = 0,152X + 0,001$ ($r^2 = 0,9937$, de 0,1 a 0,5 $\mu\text{g/mL}$)

(2) $Y = 0,142X + 0,008$ ($r^2 = 0,9996$, de 1,0 a 8,0 $\mu\text{g/mL}$)

$Y = 0,143X + 0,005$ ($r^2 = 0,9999$, de 0,1 a 8,0 $\mu\text{g/mL}$)

Y: absorvância e X: concentração de Mo ($\mu\text{g/mL}$)

Na Figura XV mostramos a curva de calibração de 0,1 a 8,0 $\mu\text{g/mL}$ de molibdênio, a título de ilustração da linearidade obtida.

Os valores encontrados na curva de calibração sugerem que podemos estabelecer um método que resulte em concentrações finais de 0,1 $\mu\text{g/mL}$ à 8,0 $\mu\text{g/mL}$ nos balões volumétricos de 25,00 mL. Como o procedimento que buscamos compreende inicialmente a montagem da Fase Única em $\text{pH}_{FU} = 2,0$, na qual utilizamos a adição da amostra em fase aquosa, seria de grande proveito o estudo do pH_{FU} contra a quantidade de ácido adicionado pois, na abertura das amostras poderíamos estipular a concentração de ácidos para a diluição, ficando com a quantidade adequada à preparação da Fase Única a fim de obtermos o pH_{FU} desejado. Os resultados da Tabela 20 mostram que se tivermos nossa amostra dissolvida em uma solução ácida de 0,10 moles/L em HCl, podemos tomar 1,00 mL desta e adicionarmos à Fase Única, previamente preparada, que obtemos o pH_{FU} desejado de aproximadamente 2,0 unidades.

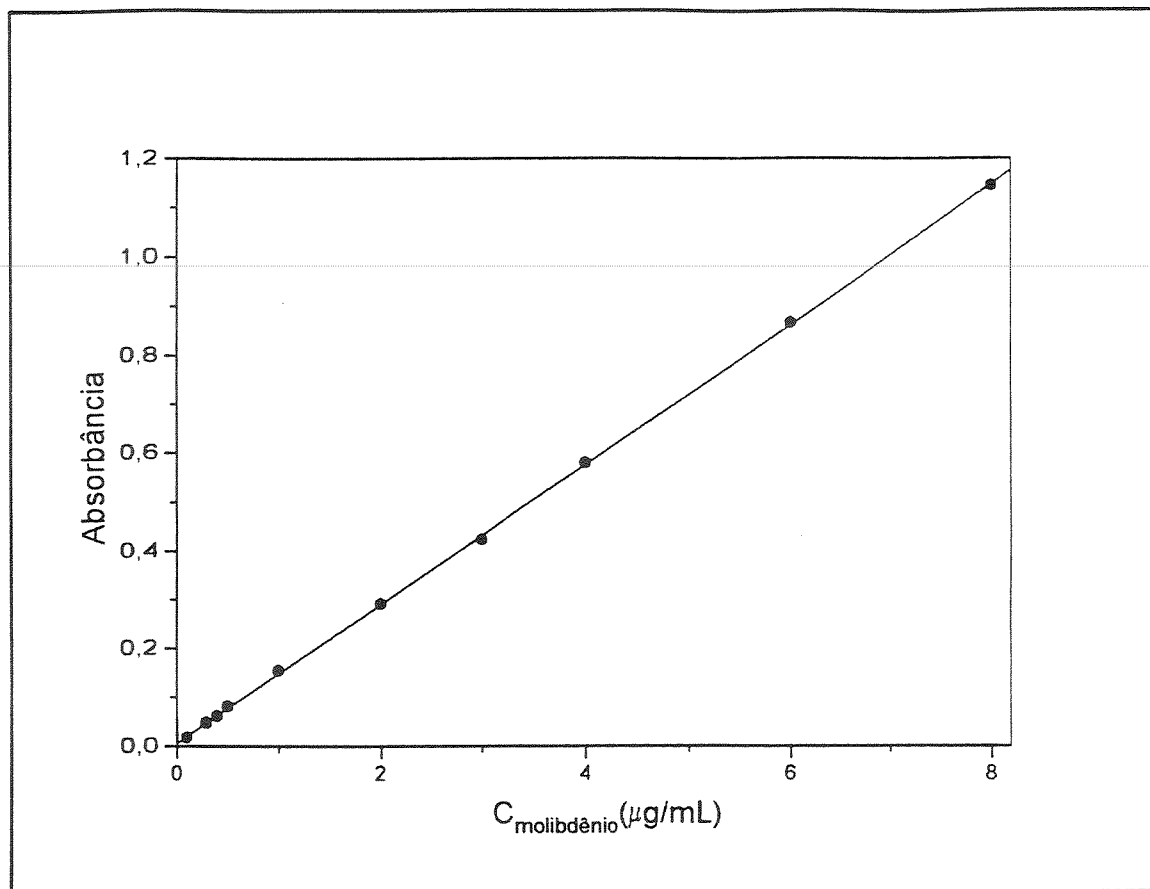


FIGURA XV: Curva de calibração obtida pela extração de molibdênio com α -benzoinoxima por Fase Única e determinação feita pela reação com tiocianato no meio água-etanol-clorofórmio.

TABELA 20: Valores de pH_{FU} em função da quantidade de ácido clorídrico presente. Adição de 1,00 mL de solução de HCl sobre a Fase Única preparada com 5,0 mL de água, 12,0 mL de etanol contendo $8,80 \times 10^{-5}$ moles de ABO e 4,0 mL de clorofórmio.

Concentração de HCl (mol/L)	0	0,01	0,05	0,10	0,5	1,0
pH_{FU} obtido ($\pm 0,1$)	6,65	2,95	2,32	1,94	1,27	0,95

Como dissemos, a extração convencional de molibdênio com α -benzoinoxima em clorofórmio tem grande importância na separação deste elemento em matrizes com concentração de ferro mais elevadas, sendo esta uma de suas principais utilidades. Os elementos Cr(VI), W(VI) e V(V) são potencialmente os que mais interferem na extração, devido, provavelmente, às estruturas dos cromatos, tungstos e vanadatos que são comparáveis à do molibdato.

Utilizamos o conceito de Fator de Interferência [16.67]² para avaliar o método de determinação de molibdênio proposto (reação com tiocianato em meio 13% m/m de água, 42% m/m de clorofórmio e 45% m/m de etanol) e o procedimento de extração por Fase Única estudado. Primeiramente adicionamos quantidades de Cr(VI), Fe(III), V(V) e W(VI) equivalentes, 10, ou 100 vezes a de molibdênio, a partir de soluções padrões, diretamente aos balões volumétricos de 25,00 mL onde procedemos a reação pela adição da solução Coquetel. Posteriormente, para avaliarmos o procedimento de extração/determinação, adicionamos da mesma forma quantidades de Cr(VI), Fe(III), V(V) e W(VI) à Fase Única previamente preparada, ficando com quantidades de interferentes equivalentes, 10, ou 100 vezes a de molibdênio. Após o acerto do pH_{FU} e da extração, procedemos a determinação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 21, para dois níveis de molibdênio.

² O Fator de Interferência (F_i) = absorvância na presença do interferente/absorvância na ausência do interferente. Assim se $F_i = 1$ não temos interferência, se $F_i < 1$ ocorreu uma interferência negativa e se $F_i > 1$ ocorreu uma interferência positiva.

TABELA 21: Fatores de Interferência para o método de determinação de molibdênio com tiocianato na mistura ternária água-etanol-clorofórmio e para o método de extração de molibdênio com α -benzoinoxima por Fase Única e posterior determinação com o mesmo método. Dois níveis de concentração de molibdênio (1.0 $\mu\text{g/mL}$ e 4.0 $\mu\text{g/mL}$) foram testados.

INTERFERENTE S		DETERMINAÇÃO DIRETA		EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA E POSTERIOR DETERMINAÇÃO	
		C_{M_0} 1,0 $\mu\text{g/mL}$	C_{M_0} 4,0 $\mu\text{g/mL}$	C_{M_0} 1,0 $\mu\text{g/mL}$	C_{M_0} 4,0 $\mu\text{g/mL}$
Cr	1 x	1,04	0,96	1,03	0,49
	10 x	1,02	1,02	0,92	0,44
	100 x	1,29	1,22	0,54	0,07
Fe	1 x	1,09	0,99	1,01	1,00
	10 x	1,03	1,03	1,04	0,99
	100 x	1,20	2,58	0,94	(0,33) *
V	1 x	0,99	1,00	1,09	1,00
	10 x	1,00	1,03	1,09	0,99
	100 x	1,07	1,06	0,39	(0,22) *
W	1 x	0,91	0,81	1,07	0,98
	10 x	0,85	0,58	1,00	0,88
	100 x	0,56	0,44	0,64	0,36

* : ocorreram precipitações e separações de fases quando do acerto do pH_{FU} para 2.0.

Observando os Fatores de Interferências indicados na Tabela 21, podemos dizer que o crômio e o ferro interferem positivamente na determinação direta quando suas concentrações são 100 vezes maiores que a do molibdênio. Como o meio de determinação é muito redutor, o crômio passa ao estado de oxidação +3, tornando a

solução esverdeada. Já no caso do ferro, a interferência é devida à formação dos complexos avermelhados de Fe (III) com tiocianato. Ainda com relação ao método de determinação (sem extração), nota-se que o vanádio não apresenta uma interferência significativa, enquanto que o tungstênio tem um efeito negativo pronunciado, talvez por formar complexos com tiocianato não detectados na região estudada do espectro. A sua competição com o molibdênio pelo íon SCN^- estaria provocando a queda da absorvância.

Com relação aos Fatores de Interferência observados para o procedimento envolvendo a extração prévia do molibdênio por Fase Única e posterior determinação com tiocianato em mistura água-etanol-clorofórmio, notamos que existe uma tendência de melhores resultados ao nível de 1,0 $\mu\text{g/mL}$ de molibdênio (Fatores de Interferência mais próximos da unidade). O crômio é nitidamente um elemento que mais inibe a extração, principalmente ao nível de 4,0 $\mu\text{g/mL}$ de molibdênio onde nestas condições, a presença de crômio na mesma quantidade que a do Mo (VI) resulta em um fator de 0,49 (51% de interferência negativa). O vanádio e o tungstênio também interferem negativamente em concentrações 100 vezes maiores que a de molibdênio ao nível de 1,0 $\mu\text{g/mL}$. De certa forma, o procedimento de extração reduz a influência negativa do tungstênio frente ao método de determinação direta (s/ extração), indicando a possibilidade de separação do molibdênio do tungstênio mesmo que em baixos níveis.

Os resultados dos Fatores de Interferências ao nível de concentração do ferro de 100 vezes a de molibdênio 1,0 $\mu\text{g/mL}$ (1,20 e 0,94) para o método de determinação direto e para o método de extração e posterior determinação, mostram que obtivemos uma separação destes elementos. Podemos ter obtido uma separação parcial do ferro adicionado, já que o método de determinação utilizado suporta uma certa quantidade deste elemento (sendo inclusive importante para desenvolver o máximo de coloração, como já foi estudado) sem apresentar problemas de interferência. Vale ressaltar que os valores de interferência obtidos ao nível de 4,0 $\mu\text{g/mL}$ de molibdênio e 100 vezes mais de Fe e V não devem ser considerados, já que a quantidade de padrões adicionados as Fases

Únicas e posterior acerto do pH_{FU} provocaram separações de fases no caso do ferro e precipitação de um complexo marrom no caso do vanádio.

Análise de aços foram realizadas com o intuito de demonstrar a viabilidade do procedimento de extração por Fase Única de Mo(VI) e posterior determinação deste metal em meio ternário homogêneo, sem a necessidade da destruição da matéria orgânica.

Como verificado no estudo dos interferentes, a elevada concentração de cromo nas amostras de aço acaba mascarando a presença do molibdênio. Para contornar este problema, adicionamos Fe(II) na Fase Única preparada, para provocar a redução do Cr(VI) a Cr(III) e evitar assim a interferência deste elemento, observada anteriormente. A adição de fosfato é feita para eliminar as interferências relativas a presença de tungstênio nas amostras. Apresentamos na Tabela 22 os resultados obtidos para as análises das duas amostras de aço.

TABELA 22: Resultados comparativos para as análises de molibdênio em aços por espectrometria de absorção atômica e pelo método de extração por Fase Única com posterior determinação espectrofotométrica com tiocianato em mistura água-etanol-clorofórmio.

Amostras	Absorção Atômica (adição de padrões)	Extração por FU e determinação espectrofotométrica		
		sem adição de mascarantes	adição de Fe(II)	adição de Fe(II) e de fosfato
Aço n ^o 1 ⁺	(2,3 ± 0,1)%	(0,5 ± 0,1)%	(2,2 ± 0,1)%	(2,4 ± 0,1)%
Aço n ^o 2 ⁺⁺	(2,3 ± 0,2)%	(0,4 ± 0,1)%	(2,0 ± 0,1)%	(2,2 ± 0,1)%

++ : Material padrão de referência (SRM) 160 b da NBS [NIST], teor de 2,38% pelo método de análise gravimétrico com ABO. Gentilmente cedido pelo prof. Dr. José Walter Martins.

+ : Materiais gentilmente cedidos pelo prof. J. S. Barone.

Um ponto importante a ser destacado no procedimento é que, quando adicionamos solução de fosfato à Fase Única, ocorre uma precipitação em poucos segundos. Assim, mantivemos o cuidado de após a adição de fosfato e de uma ligeira homogeneização, procedermos imediatamente a extração.

Como verificamos pelos resultados obtidos na análise de aços, a extração por Fase Única de molibdênio com α -benzoinoxima e sua posterior determinação com tiocianato em meio homogêneo mostram-se procedimentos adequados. Um ponto a ser melhor desenvolvido é a abertura da amostra, onde, para os nossos propósitos, se obtivessemos uma solução de amostra em 0,02 mol/L de ácido clorídrico poderíamos tomar 5,00 mL desta e montando as Fases Únicas sem a necessidade do acerto do pH_{FU} pois, como já destacamos anteriormente, esta quantidade de ácido fornece um $\text{pH}_{\text{FU}} = 2,0$ que é o ideal ao nosso procedimento. Uma solução de ácido com concentração de 0,10 mol/L também poderia servir, mas a sensibilidade seria diminuída em 5 vezes, já que só poderíamos tomar 1,00 mL de amostra para obter o pH_{FU} desejado.

Outra possibilidade para tornar a metodologia desenvolvida mais simples seria adequar as condições de determinação e misturar a solução Coquetel de reagentes com a fase orgânica, contendo o molibdênio extraído, na própria cubeta onde se executa as medidas espectrofotométricas.

O fato de no procedimento de análise das amostras de aço termos adicionado Fe(II) na Fase Única como agente redutor e não observarmos a sua interferência na forma de complexos de Fe(III) com tiocianato durante a determinação, volta a comprovar que realmente a extração por Fase Única com α -benzoinoxima permite a separação do molibdênio(VI) de grandes quantidades de ferro(III).

Acreditamos que o trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado acrescenta boas alternativas no desenvolvimento do procedimento de extração por Fase Única, acompanhado de uma determinação posterior sem destruição da matéria orgânica. Assim, como usamos determinações espectrofotométricas e trabalhos anteriores tinham verificado a possibilidade do uso em absorção atômica [7.10], pode-se viabilizar as

determinações condutimétricas, cinéticas, etc, imediatamente após a separação das fases. Com relação a extração de molibdênio por Fase Única com α -benzoinoxima os resultados mostraram uma boa linearidade de extração na faixa de 2,5 μg a 200 μg de metal, apesar da extração se dar para aproximadamente 90% do molibdênio inicialmente adicionado. Estas quantidades de molibdênio adicionadas às Fases Únicas fornecem, na metodologia empregada, soluções finais na determinação com concentrações de 0.1 à 8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectivamente. O limite de detecção, avaliado com três vezes o desvio padrão das medidas de absorvância do branco, resulta em 0,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$. A extração por Fase Única se mostra realmente mais simples e rápida que a extração convencional, sendo conveniente estender estes estudos para aplicação em análises de rotina de plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GREENWOOD, N. N. and EARNSHAW, A.. Chemistry of the elements. Pergamon Press. Oxford. 1989, p. 1167-1207.
2. ONISHI, H.. Photometric determination of traces of metals. Part IIB: individual metals, magnesium to zirconium. 4. ed.. John Wiley & Sons INC, Nova York. 1989.
3. SANCHEZ, M.; GASQUEZ, D. and GARCIA, P.. "Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrometry after separation by 5.5'-methylenedisalicylohydroxamic acid extraction and further reaction with thiocyanate and Tin(II)". Talanta. 1991, 38:747-752.
4. LUKE, C. L.. "Spectrophotometric determination of molybdenum in steel, tantalum, niobium or tungsten". Anal. Chim. Acta. 1966, 34:302-307
5. HANSON, G.; SZABO, A. and CHASTEEN, N. D.. "Determination of molybdenum in seawater by electron paramagnetic resonance spectrometry". Anal. Chem.. 1977, 49(3):461-463.
6. STEFFAN, I. and VUJICIC, G.. "Determination of cobalt, molybdenum and vanadium in Austrian mineral waters by ICP-AES after ion-exchange separation and preconcentration". Mikrochim. Acta. 1993, 110:89-94.
7. MARTINS, J. W.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)". Tese de Doutorado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1974.
8. SERON, L. H.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo do sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1981.

9. LEYGUE-ALBA, N. M. R.. "Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico. Extração líquido-líquido por Fase Única". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1980.
-
10. CAPRI NETO, A.. "Extração por Fase Única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a conseqüente variação na extração de Ni. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona (ou ciclohexano)". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1987.
11. HANSON, C.. Recent advances in liquid-liquid extraction. Pergamon Press. Oxford. 1971, p. 1-92.
12. DE, A. K.; KHOPKAR, S. M. and CHALMERS, R. A.. Solvent extraction of metals. Van Nostrand Reinhold Company LTD. London, 1970.
13. MORRISON, G. H. and FREISER, H.. Solvent extraction in analytical chemistry. 2. ed., John Wiley & Sons INC, Nova York, 1962.
14. CALETKA, R. and KRIVAN, V.. "Extraction of molybdenum and tungsten with various reagents". Fresenius' J. Anal. Chem.. 1989, 332:866-873.
15. BRADFIELD, E. G. and STICKLAND, J. F.. "The determination of molybdenum in plants by an automated catalytic method". Analyst. 1975, 100:1-6.
16. EIRAS, S. P.; de ANDRADE, J. C. and BRUNS, R. E.. "Catalytic determination of molybdenum(VI) in plants using mono-segmented continuous-flow analysis and spectrophotometric detection". Analyst. 1993, 118:213-217.
17. HOENES, H. J. and STONE, K. G.. "Analytical chemistry of α -benzoinoxime complexes of molybdenum, tungsten and vanadium". Talanta. 1960, 4:250-263.
18. MAECK, W. J.; KUSSY, M. E. and REIN, J. E.. "Radiochemical determination of molybdenum by solvent extraction". Anal. Chem.. 1961, 33:237-238.

19. WISH, L.. "Quantitative radiochemical determination of molybdenum-99 by solvent extraction". Anal. Chem.. 1962, 34:625-627.
-
20. GOLDSTEIN, G.; MANNING, D. L. and MENIS, O.. "Spectrophotometric determination of molybdenum as quercetin complex in an alpha-benzoinoxime-chloroform-ethyl alcohol medium". Anal. Chem.. 1958, 30:539-542.
21. SNELL, F. D.. Photometric and fluorometric methods of analysis metals part 2, John Wiley & Sons, Nova York, 1978, p. 1319.
22. JEFFERY, P. G.. "The simultaneous photometric determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks". Analyst. 1956, 81:104-109.
23. LOBINSKI, R. and MARCZENKO, Z.. "Spectrophotometric determination of molybdenum in biological materials based on flotation of its 3,5-dinitrocatechol complex associated with rhodamine B". Microchem. J. 1990, 42:197-205.
24. DONALDSON, E. M.. "Determination of molybdenum in ores, iron and steel by atomic-absorption spectrophotometry after separation or further xanthate extraction". Talanta. 1980, 27:79-84.
25. PENG, P. Y. and SANDELL, E. B.. "Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α -benzoinoxime extraction". Anal. Chim. Acta. 1963, 29:325-334.
26. SULTANOVA, Z. Kh.; CHUCHALIN, L. K.; IOFA, B. Z. and ZOLOTOV, Yu. A.. "Extraction of metal thiocyanate complex (review)". Zh. Anal. Khim.. 1973, 28:413.
27. de SILVA, M. E. M.. "A selective method for the determination of molybdenum using toluene-3,4-dithiol". Analyst. 1975, 100:517-521.
28. HADDAD, P. R.; ALEXANDER, P. W. and SMYTHE, L. E.. "Spectrophotometric and fluorometric determination of traces of molybdenum in soils and plants". Talanta. 1975, 22:61-69.

29. PANTALER, R. P.. "Kinetic method for the determination of traces of tungsten and molybdenum". Zh. Anal. Khim. . 1963, 18(5):603-609 IN: Analytical Abstracts. 1964. 11:n^o 2586.
-
30. SCHWEDT, G. and DUNEMANN, L.. "Comparative studies for the photometric trace analysis of molybdenum in biological and geological materials". Fresenius' J. Anal. Chem.. 1983, 315:297-300 (germany).
31. KOLLING, W. O.. "Molybdenum(V)-thiocyanate complex extracted into chloroform". Anal. Chem.. 1965, 37:436-437.
32. JOHNSON, C. M. and ARKLEY, T. H.. "Determination of molybdenum in plant tissue". Anal. Chem.. 1954, 26:572-574.
33. CAREL, A. B. and WIMBERLEY, J. W.. "An improved method for the determination of molybdenum in plants, soils, and rocks". Anal. Lett.. 1982, 15:493-505.
34. ROWBOTTON, W. H.. "Determination of ammonium acetate extractable molybdenum in soil, and aqua regia (hydrochloric acid and nitric acid, 3+1) soluble molybdenum in soil and sewage sludge by electrothermal atomic absorption spectrometry". J. Anal. At. Spectrom.. 1991, 6:123-127.
35. PARSLEY, D. H.. "Determination of copper, cobalt, selenium and molybdenum in liver by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry". J. Anal. At. Spectrom.. 1991, 6:289-293.
36. SARAN, R.; BASU BAUL, T. S.; SRINIVAS. P. and KHATHING, D. I.. "Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction". Anal. Lett.. 1992, 25:1545-1557.
37. SHCHERBININA, N. I.: et al. "Sorption concentration and inductively coupled plasma determination of Mo, V, Zr, and Cr in sea water". Zh. Anal. Khim.. 1991, 46:1585-1588.

38. BREMMAN, M. C. and SVEHLA, G.. "Flow injection determination of boron, copper, molybdenum, tungsten and zinc in organic matrices with direct current plasma optical emission spectrometry". Fresenius' J. Anal. Chem., 1989, 335:893-899.
-
39. MARTINEZ-VIDAL, J.L.; FERNANDEZ-ALBA, A.R. and SALINAS, F.. "Spectrophotometric determination of molybdenum in vegetal tissues, soils and pharmaceutical compounds with mandelohydroxamic acid". Analyst, 1990, 15:329-331.
40. ROY, A.; ROY, S. K. and CHAKRABURTTY, A. K.. "Spectrophotometric determination of molybdenum in glass and enamels after extraction of molybdenum-thioglycollic acid complex on polyurethane foam". Glass Technology, 1991, 32:20-23.
41. ZAKI, M. T. M.; ABDEL-KADER, A. K. and ABDALLA, M. M.. "Spectrophotometric determination of molybdenum with 7,8-dihydroxy-4-methylcoumarin and cetyltrimethylammonium bromide". Talanta, 1990, 37:1091-1095.
42. CROUTHAMEL, C. E. and JOHNSON, C. E.. "Thiocyanate spectrophotometric determination of molybdenum and Tungsten". Anal. Chem., 1954, 26:1284-1291.
43. PERRIN, D. D.. "A spectrophotometric study of some molybdenum thiocyanate complexes". J. Am. Chem. Soc., 1958, 80:3540-3547.
44. MURATA, K and IKEDA, S.. Japan Analyst (Bunseki Kagaku), 1969, 18:1137 IN: MARTINS, J. W.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo de separação no sistema Fe-Cu-Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-ciclohexano (ou benzeno)". Tese de Doutorado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1974.
45. MURATA, K; YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S.. "Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of molybdenum(VI) by propylene carbonate". Anal. Chem., 1972, 44:805-810.
46. MURATA, K. and IKEDA, S.. "Extraction of molybdenum(VI) by propylene carbonate". Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1970, 32:267-275.

47. BELCHER, R.; MARTIN, R. J.; STEPHEN, W. I.; HENDERSON, D. E.; HAMALIZAD, A. and UDEN, P. C.. "Gas chromatography of divalent transition metal chelates". *Anal. Chem.*. 1973, 45:1197-1203.
-
48. MANZANO, M. F. F. L.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno. com acetilacetona". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1978.
49. CORNEJO PONCE, L.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo do efeito de solventes com bases diversas na extração de Fe, Cu, Co, Ni, Zn e Pb e viabilidade de precipitação/extração em Fase Única". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1990.
50. SILVA, J. F.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1978.
51. EIRAS, S. P.. "Extração líquido-líquido por Fase Única de Cr(III) e Mn(II) e influência de trietanolamina na extração. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1982.
52. SANTOS FILHA, M. M.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1987.
53. REIS, E. L.. "Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1983.
54. PERALTA ZAMORA, P.. "Extração líquido-líquido por Fase Única de Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y e estudo de separação de Terras Raras de Monozita Brasileira. Sistema água-etanol-MIC e HTTA". Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1990.

55. SILVA, E. A. B.. “Extração líquido-líquido por Fase Única. Estudo da técnica de bloqueio com Cu, Co e Ni. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona e tenoiltrifluoroacetona”. Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1983.
-
56. SILVA, J.. “Extração líquido-líquido por Fase Única de Fe, Cu e estudo do sinergismo para Co, Ni, Zn e U; sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri-n-butila”. Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1978.
57. MILAGRES, B. G.. “Reextração líquido-líquido convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do extrato orgânico de uma extração por Fase Única”. Tese de Mestrado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1990.
58. SILVA, J.F. and MARTINS, J. W.. “Extraction of Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent system water/ethanol/methylisobutylketone”. Talanta. 1992, 39:1307-1312.
59. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. and HUNTER, J. S.. Statistics for experimenters, John Wiley & Sons, New York, 1978.
60. CORNELL, J. A.. Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data, 2. ed., John Wiley & Sons Inc., Nova York, 1990.
61. CORNELL, J. A.. “Volume 5: How to run mixture experiments for product quality”, IN: The ASQC basic references in quality control: statistical techniques. American Society for Quality Control, Wisconsin-E.U.A., 1990.
62. DUEWER, D. L.; KOSKINEN, J. R. e KOWALSKI, B. R.. ARTHUR, disponível por B. R. Kowalski, Department of Chemistry, BG-10, University of Washington. Seattle, WA 98195 IN: SCARMÍNIO, I. S.. “Desenvolvimento de um sistema quimiométrico para microcomputadores e algumas aplicações”. Tese de Doutorado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1989.
63. BRUNS, R. E. e SCARMÍNIO, I. S.. “Manual de usuário: sistemas quimiométricos para microcomputadores”. Instituto de Química-UNICAMP, Campinas.

64. MOORE, W. J.. Físico-Química, volume 2. Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro. 1968, p. 184.

65. SIGGIA, S. and HANNA, J. G.. "Analysis of three-component systems containing two mutually immiscible components". Anal. Chem.. 1949, 21:1086-1089.

66. SERON, L. H.. "Determinação de Fe^{2+} e ácido ascórbico e suas interações em sistemas modelo e natural (suco de laranja concentrado)". Tese de Doutorado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas. 1991.

67. de ANDRADE, J. C.; ROCHA, J. C. e BACCAN, N.. "Sequential spectrophotometric determination of chromium(III) and chromium(VI) using flow injection analysis". Analyst. 1985, 110:197-199.

• APÊNDICE 1

APÊNDICE 1: Soluções e reagentes utilizados

Todas as soluções foram preparadas com reagentes PA e água deionizada.

◆ Solução padrão estoque de molibdênio 1000 $\mu\text{g/mL}$: secamos o óxido de molibdênio, MoO_3 , (Merck, $M = 143,94 \text{ g/mol}$) a 300°C por 3 horas. Dissolvemos sob fervura 1,5019 g do óxido em aproximadamente 20 mL de HCl concentrado (Merck, $M = 36,45 \text{ g/mol}$, $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$, 37%) permitimos o resfriamento e diluímos a 100 mL em balão volumétrico. Diluições desta solução foram feitas para obtermos soluções padrões de concentrações desejadas.

◆ Etanol: Merck, $d = 0,79 \text{ g/cm}^3$.

◆ Acetona: Merck, $d = 0,79 \text{ g/cm}^3$.

◆ Clorofórmio: Merck, $d = 1,49 \text{ g/cm}^3$.

Observação: consideramos sempre as densidades indicadas como aproximação nos cálculos executados nesta dissertação.

Planejamento Experimental com Misturas

◆ Solução padrão de molibdênio 300 $\mu\text{g/mL}$: tomamos 30,00 mL de solução estoque 1000 $\mu\text{g/mL}$ com pipeta volumétrica e diluímos a 100 mL em balão volumétrico.

◆ Solução de sulfato ferroso amoniacal 1 % m/v (Fe II 1% m/v): pesamos 1,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Grupo Química, $M = 392,13 \text{ g/mol}$). Dissolvemos com H_2SO_4 0,1 mol/L (Merck, $M = 98,08$, $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) e completamos o volume a 100 mL em balão volumétrico com esta mesma solução.

◆ Solução de tiocianato de amônio 1 mol/L: pesamos 7,6 g de NH_4SCN (Nuclear, $M = 76,12 \text{ g/mol}$) seco em dessecador por pelo menos 2 dias e dissolvemos em água, etanol ou acetona completando o volume a 100 mL em balão volumétrico. Dissolvemos em água

quando executamos os estudos no sistema água-etanol-acetona, em etanol quando no sistema água-etanol-clorofórmio e em acetona quando no sistema água-acetona-clorofórmio.

♦ Solução de cloreto estanoso 10 % m/v: pesamos 2,50 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, $M = 225,63 \text{ g/mol}$) e dissolvemos em cerca de 2,5 mL de HCl concentrado a quente até fervura. permitimos o resfriamento, e diluimos à 25,00 mL em balão volumétrico com água.

♦ Solução de ácido ascórbico 4 % m/v: pesamos 4,0 g de ácido ascórbico (Ecibra, $M = 176,13 \text{ g/mol}$) e iniciamos a dissolução com 10,0 mL de água, adicionamos então aproximadamente 60 mL de etanol ou acetona procedemos a completa dissolução, e diluimos a 100 mL em balão volumétrico com etanol ou acetona. Usamos etanol quando estudamos o sistema água-etanol-clorofórmio e acetona quando estudamos o sistema água-acetona-clorofórmio. Quando estudamos o sistema água-etanol-acetona dissolvemos o ácido ascórbico em água, ficando com solução aquosa.

Nos Planejamentos Experimentais com Misturas adicionamos nos frascos tipo “snap cap” os reagentes na seguinte ordem: 0,80 mL de água; 100 μL de solução padrão de molibdênio 300 $\mu\text{g/mL}$; 100 μL de solução de FeII 1% m/v; 0,05 mL de HCl concentrado; 2,00 mL de solução de NH_4SCN 1 mol/L; 0,20 mL de SnCl_2 10%; 2,00 mL de ácido ascórbico 4 % m/v e no final água, etanol, acetona e clorofórmio nas quantidades adequadas para seguir o delineamento experimental.

Melhores Condições Para a Reação de Determinação

♦ Solução de α -benzoinoxima 0,5 % m/v: pesamos 0,125 g de α -benzoinoxima (Riedel, $M = 227,25 \text{ g/mol}$), dissolvemos o máximo com 15,0 mL de clorofórmio, adicionamos 4,0 mL de etanol e completamos a dissolução. Transferimos a um balão volumétrico de 25,00 mL com auxílio de 5,0 mL de clorofórmio e acertamos o menisco com etanol. (praticamente 88% m/m em clorofórmio e 12% m/m em etanol).

Tomamos 5,3 mL desta solução para o frasco tipo “snap cap” e adicionamos os demais reagentes e solventes como indicado anteriormente no

“Planejamento Experimental com Misturas”. Observamos assim o comportamento da reação entre Mo e tiocianato na presença de α -benzoinoxima.

◆ Solução de α -benzoinoxima 1,0 % m/v: pesamos 1,00 g de α -benzoinoxima, dissolvemos em 20,0 mL de etanol e 50,0 mL de clorofórmio, transferimos à um balão volumétrico de 100,00 mL com auxílio de 30,0 mL de clorofórmio. Completamos o volume necessário para acertar o menisco, com etanol. (88 %:12 % m/m em clorofórmio:etanol).

◆ Solução Coquetel de Reagentes: dissolvemos 1,79 g de NH_4SCN e 0,94 g de ácido ascórbico em 11,1 mL de água. Transferimos para um balão volumétrico de 100,00 mL e adicionamos 1,34 mL de solução de FeII 1% m/v, 0,67 mL de HCl concentrado e 2,36 mL de SnCl_2 10% m/v. Completamos volume com etanol (aproximadamente 85 mL). Tem-se uma solução com 81 % m/m em etanol e 19% m/m em água.

Utilizamos esta Solução Coquetel para simular a determinação após extração sem a necessidade de destruição da matéria orgânica.

◆ Solução Coquetel de Reagentes: adicionamos em balões volumétricos de 50,00 mL as seguintes quantidades variáveis de reagentes: 0 a 0,9000 g de ácido ascórbico; 0,65 a 4,15 mL de água medidos com bureta de 25,00 mL; 1,50 a $5,00 \pm 0,025$ mL de solução aquosa de NH_4SCN 5 moles/L medidos em microbureta de 5,00 mL; 0 a $2,00 \pm 0,01$ mL de solução de SnCl_2 10% m/v medidos com microbureta de 5,00 mL; 0 a $0,60 \pm 0,01$ mL de ácido clorídrico concentrado medidos em microbureta de 5,00 mL, agitavamos para dissolver o ácido ascórbico e por fim adicionamos de 0 a 1550 μL de solução de FeII 1% m/v medidos com micropipetas Eppendorf de 10-100 μL e 200-1000 μL . Imediatamente completavamos o volume com etanol.

Utilizamos esta solução Coquetel para avaliar o efeito de cada reagente na reação de determinação de molibdênio com tiocianato.

Balanço de Massa

◆ Solução de α -benzoinoxima (ABO) 2% m/v: pesamos 2,0000 g de ABO e dissolvemos em 80,0 mL de etanol, transferimos para um balão volumétrico de 100 mL e completamos o volume com etanol.

◆ Solução Coquetel: dissolvemos 10,00 g de ácido ascórbico e 30,45 g de NH_4SCN em 100,0 mL de água, transferimos para um balão volumétrico de 1000 mL com auxílio de 48,0 mL de água. Adicionamos 13,0 mL de solução de Fe II 1% m/v; 6,0 mL de HCl concentrado, 20,0 mL de solução de SnCl_2 10% m/v e completamos o volume com etanol.

Usamos esta preparação da Solução Coquetel no decorrer dos trabalhos.

Efeito do pH da Fase Única (pH_{FU})

◆ Solução Tampão:

-de biftalato (pH 4,01) - pesamos 5,1071 g de biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Nuclear, $M = 204,23$ g/mol) seco a 110°C por 3 horas e mantido em dessecador. Dissolvemos e transferimos para um balão volumétrico de 500 mL, completando o volume.

- de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (pH 6,86) - pesamos 1,7015 g de dihidrogênio fosfato de potássio (Nuclear, $M = 136,09$ g/mol) e 2,1728 g de monohidrogênio fosfato de potássio (Nuclear, $M = 174,18$ g/mol) secos a 110°C por 3 horas e mantidos em dessecador. Dissolvemos e transferimos para um balão volumétrico de 500 mL, completando o volume.

◆ Clorofórmio saturado com ácido clorídrico: utilizamos funil de separação de 250 mL, adicionamos cerca de 200 mL de clorofórmio ao funil e mais 20 mL de ácido clorídrico concentrado. Agitamos até cessar o despreendimento intenso de vapores.

Adição de Agentes Oxidantes na Fase Única

◆ Peróxido de Hidrogênio: Preparamos duas soluções: na primeira tomamos 14,60 mL de água medidos com proveta de 25,00 mL e adicionamos 400 µL de H₂O₂ P.A. (Nuclear, M= 34,05 g/mol, d = 1,11 g/cm³, 35%) e, na segunda, tomamos 13,00 mL e adicionamos 2000 µL de H₂O₂ P.A.. Com isto ficamos com soluções 0,30 mol/L e 1,5 moles/L, em H₂O₂, respectivamente.

◆ Persulfato de amônio: pesamos 28,8 g de (NH₄)₂S₂O₈ (Mallinckrodt-Quimis, M = 288,20 g/mol) dissolvemos e transferimos à um balão volumétrico de 100 mL, diluímos e completamos o volume. Desta solução preparamos duas diluições: na primeira tomamos 5,0 mL e diluímos a 25,00 mL e na segunda tomamos 2,5 mL e diluímos a 25,00 mL. Ficamos assim com soluções de concentração 0,2 mol/L e 0,1 mol/L, respectivamente.

Estudo de Interferentes

◆ Solução estoque padrão de crômio 5000 µg/mL: pesamos 9,3366 g de K₂CrO₄ (Merck, M = 194,20 g/mol), dissolvemos, transferimos para um balão volumétrico de 500 mL e completamos o volume utilizando água.

◆ Solução estoque padrão de ferro 5000 µg/mL: pesamos 7,0426 g de sulfato ferroso amoniacal [(NH₄)₂SO₄FeSO₄.6H₂O, Grupo Química, M = 392,13 g/mol], dissolvemos em cerca de 50 mL de água com adição de 20 mL de H₂SO₄ concentrado. Gotejamos solução de KMnO₄ até obtermos coloração levemente rósea, aquecendo a solução durante a adição do KMnO₄. Diluímos, então, a 200 mL em balão volumétrico. (A solução de KMnO₄ utilizada era saturada).

◆ Solução estoque padrão de vanádio 5000 µg/mL: pesamos 2,7485 g do m-vanadato de sódio (NaVO₃.H₂O, Reagen, M = 139,94 g/mol), adicionamos H₂SO₄ 10% v/v até dissolução, transferimos e diluímos a 200 mL em um balão volumétrico. Utilizamos cerca de 100 mL de H₂SO₄ 10% v/v para a dissolução.

◆ Solução estoque padrão de tungstênio 5000 $\mu\text{g/mL}$: pesamos 0,8968 g do tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fisher, $M = 329,86 \text{ g/mol}$), dissolvemos, transferimos para um balão volumétrico de 100 mL e completamos o volume utilizando água.

APÊNDICE 2

Apêndice 2: Resultados das Titulações de Fases para os Sistemas Água-Etanol- Clorofórmio e Água-Acetona-Clorofórmio

SISTEMA ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO

1ª titulação: 10,00 ± 0,05 mL de clorofórmio + X mL de etanol e titulando-se com água.

X(mL) de etanol (± 0,05 mL)	Volumes de água gastos (± 0,05 mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
7.50	1.55	66.7	26.4	6.9
9.00	2.25	61.5	29.2	9.3
11.00	3.05	56.1	32.5	11.2
13.00	4.35	50.6	34.7	14.7
15.00	5.90	45.8	36.2	18.1
17.00	7.45	41.8	37.4	20.8
20.00	10.70	36.1	38.0	25.9
22.00	13.00	33.0	38.3	28.7

2ª titulação: 10,00 ± 0,05 mL de etanol + X mL de clorofórmio e titulando-se com água.

X(mL) de clorofórmio (± 0,05 mL)	Volumes de água gastos (± 0,05 mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
1.00	15.15	6.1	32.1	61.8
4.00	6.65	29.2	38.4	32.4
7.00	3.55	47.8	36.0	16.4
9.00	2.80	55.8	32.6	11.6
12.00	2.20	64.0	28.1	7.9
14.00	2.20	67.5	25.4	7.1

3^a titulação: 10,00 ± 0,05 mL de etanol + X mL de água e titulando-se com clorofórmio.

X(mL) de água (± 0,05 mL)	Volumens de clorofórmio gastos (± 0,05 mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
1.00	35.40	85.6	12.7	1.60
4.00	6.30	44.2	37.0	18.8
7.00	3.80	27.6	38.3	34.1
10.00	2.20	15.5	37.2	47.3
13.00	1.45	9.40	34.2	56.4
16.00	0.90	5.30	31.2	63.5
18.50	0.75	4.10	28.6	67.3

4^a titulação: 10,00 ± 0,05 mL de água + X mL de etanol e titulando-se com clorofórmio.

X(mL) de etanol (± 0,05 mL)	Volumens de clorofórmio gastos (± 0,05 mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
7.50	1.10	9.40	33.6	57.0
9.00	1.70	12.9	36.1	51.0
12.00	3.60	21.7	38.0	40.3
15.00	5.85	28.6	38.6	32.7
18.00	8.70	35.0	38.1	26.9
20.00	10.40	37.6	38.1	24.2

SISTEMA ÁGUA-ACETONA-CLOROFÓRMIO

1ª titulação: $5,00 \pm 0,05$ mL de acetona + X mL de clorofórmio e titulando-se com água.

X(mL) de clorofórmio ($\pm 0,05$ mL)	Volumen de água gastos ($\pm 0,05$ mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
0.50	2.25	10.7	56.9	32.4
1.00	1.25	22.3	59.0	18.7
1.50	0.70	32.5	57.3	10.2
2.00	0.40	40.7	53.9	5.40

2ª titulação: $5,00 \pm 0,05$ mL de clorofórmio + X mL de acetona e titulando-se com água.

X(mL) de acetona ($\pm 0,05$ mL)	Volumen de água gastos ($\pm 0,05$ mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
1.00	0.05	89.9	9.50	0.60
2.00	0.05	82.0	17.4	0.60
3.00	0.10	75.1	23.9	1.00
4.00	0.15	69.2	29.4	1.40

3ª titulação: $5,00 \pm 0,05$ mL de acetona + X mL de água e titulando-se com clorofórmio.

X(mL) de água ($\pm 0,05$ mL)	Volumen de clorofórmio gastos ($\pm 0,05$ mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
1.00	1.00	23.1	61.3	15.6
2.00	0.65	14.0	57.1	28.9
3.00	0.40	7.90	52.3	39.8
4.00	0.30	5.30	47.0	47.7

4ª titulação: $5,00 \pm 0,05$ mL de água + X mL de acetona e titulando-se com clorofórmio.

X(mL) de acetona ($\pm 0,05$ mL)	Volumes de clorofórmio gastos ($\pm 0,05$ mL)	% Final em Massa no Ponto de Opalescência		
		Clorofórmio	Etanol	Água
1.00	0.05	1.30	13.5	85.2
2.00	0.10	2.20	23.5	74.3
3.00	0.15	2.90	31.2	65.9
4.00	0.15	2.70	37.7	59.6

APÊNDICE 3

Apêndice 3: Resultados obtidos para os cálculos da escolha dos modelos (linear, quadrático e cúbico) para os sistemas água-etanol-clorofórmio, água-etanol-acetona e água-acetona-clorofórmio. Cálculos dos erros relacionados a cada termo do modelo ajustado. Cálculo da Falta de Ajuste dos modelos

1. MODELO ÁGUA-ETANOL-ACETONA com 18 experimentos.

Tabela de variância para o modelo linear.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.1773	2	0.08867	110.7450
DESVIO	0.01201	15	0.0008	
VARIÂNCIA TOTAL	0.1893	17		

Qualidade do ajuste: 0,9366

Coefficiente de correlação: 0,9678

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.0210 X_1 + 0.2777 X_2 + 0.3677 X_3$

Tabela de variância para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.18320	5	0.03664	63.1666
DESVIO	0.0696	12	0.00058	
VARIÂNCIA TOTAL	0.19	17		

Qualidade do ajuste: 0,9634

Coefficiente de correlação: 0,9815

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.0040 X_1 + 0.2605 X_2 + 0.3380 X_3 + 0.0566 X_1X_2 + 0.1483 X_1X_3 + 0.1499 X_2X_3$.

Tabela de variância para o modelo cúbico especial.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.18856	6	0.031427	110.7450
DESVIO	0.00154	11	0.00014	
VARIÂNCIA TOTAL	0.19	17		

Qualidade do ajuste: 0,9919

Coefficiente de correlação: 0,9959

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.0095 X_1 + 0.2660 X_2 + 0.3435 X_3 - 0.0243 X_1X_2 + 0.0673 X_1X_3 + 0.0690 X_2X_3 + 1.4729 X_1X_2X_3$.

$$\text{TESTE PARA A ESCOLHA DO MODELO, } F = \frac{(SSE_{\text{red}} - SSE_{\text{com}})/r}{SSE_{\text{com}}/(N - P)}$$

Linear vs Quadrático:

$$F = \frac{(1.201 \times 10^{-2} - 6,96 \times 10^{-3})/(6-3)}{6,96 \times 10^{-3}/(17-6)} = 2,66 \quad H_0 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0 \text{ não é rejeitada}$$

Quadrático vs Cúbico:

$$F = \frac{(6,96 \times 10^{-3} - 1,54 \times 10^{-3})/(7-6)}{1,54 \times 10^{-3}/(17-7)} = 35,2 \quad H_0 = \beta_{123} = 0 \text{ é rejeitada.}$$

$$\text{VERIFICAÇÃO DA FALTA DE AJUSTE DO MODELO: } F = S_{LF}^2/S_Y^2$$

Modelo linear:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,078 - 0,122)^2 + (0,279 - 0,250)^2 + (0,303 - 0,295)^2] = 9,47 \times 10^{-4}$$

$$S_Y^2 = 4,92 \times 10^{-4} \quad F = 1,92$$

Modelo quadrático:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,078 - 0,129)^2 + (0,279 - 0,258)^2 + (0,303 - 0,304)^2] = 1,01 \times 10^{-3}$$

$$S_Y^2 = 4,92 \times 10^{-4} \quad F = 2,05$$

Modelo cúbico especial:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,078 - 0,142)^2 + (0,279 - 0,270)^2 + (0,303 - 0,317)^2] = 1,46 \times 10^{-3}$$

$$S_Y^2 = 4,92 \times 10^{-4} \quad F = 2,96$$

CÁLCULO DO ERRO DEVIDO AOS COEFICIENTES DO MODELO:

$$S_{pool}^2 = 0,049646/7 = 7,09 \times 10^{-3}$$

$$VAR (bi) = S^2/ri = 7,09 \times 10^{-3}/2 = 3,55 \times 10^{-3}$$

$$VAR (bij) = S^2\{(16/rij) + (4/ri) + (4/rj)\} = 7,09 \times 10^{-3} \{(16/3) + 4\} = 6,62 \times 10^{-2}$$

$$VAR (bijk) = S^2\{(729/rijk) + (144/rij) + (144/rik) + (144/rjk) + (9/ri) + (9/rj) + (9/rk)\} = 7,09 \times 10^{-3} \{400,5\} = 2,84$$

$$\text{Erro padrão (bi)} = [VAR (bi)]^{1/2} = 0,0596$$

$$\text{Erro padrão (bij)} = [VAR (bij)]^{1/2} = 0,2573$$

$$\text{Erro padrão (bijk)} = [VAR (bijk)]^{1/2} = 1,6852$$

2. MODELO ÁGUA-ETANOL-CLOROFÓRMIO com 18 experimentos.

Tabela de variância para o modelo linear.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.011818	2	0.005909	51.2861
DESVIO	0.001728	15	0.0001152	
VARIÂNCIA TOTAL	0.01	17		

Qualidade do ajuste: 0,8724

Coefficiente de correlação: 0,9340

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.2609 X_1 + 0.2740 X_2 + 0.3469 X_3$

Tabela de variância para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.01290	5	0.0025803	48.2222
DESVIO	0.0006421	12	0.0000535	
VARIÂNCIA TOTAL	0.01	17		

Qualidade do ajuste: 0,9526

Coefficiente de correlação: 0,9760

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.2468 X_1 + 0.2728 X_2 + 0.3448 X_3 + 0.0595 X_1X_2 + 0.0662 X_1X_3 - 0.0285 X_2X_3$.

Tabela de variância para o modelo cúbico especial.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.012907	6	0.021511	37.6034
DESVIO	0.0006293	11	0.0000572	
VARIÂNCIA TOTAL	0.01	17		

Qualidade do ajuste: 0,9535

Coefficiente de correlação: 0,9765

* significativo à 99% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.2465 X_1 + 0.2725 X_2 + 0.3445 X_3 - 0.0633 X_1X_2 + 0.0700 X_1X_3 - 0.0247 X_2X_3 - 0.0694 X_1X_2X_3$.

$$\text{TESTE PARA A ESCOLHA DO MODELO, } F = \frac{(SSE_{\text{red}} - SSE_{\text{com}})/r}{SSE_{\text{com}}/(N - P)}$$

Linear vs Quadrático:

$$F = \frac{(1.73 \times 10^{-3} - 6.42 \times 10^{-4})/(6-3)}{6.42 \times 10^{-4}/(17-6)} = 6,21 \quad H_0 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0 \text{ é rejeitada}$$

Quadrático vs Cúbico:

$$F = \frac{(6.42 \times 10^{-4} - 6.29 \times 10^{-4})/(7-6)}{6.29 \times 10^{-4}/(17-7)} = 0,21 \quad H_0 = \beta_{123} = 0 \text{ não é rejeitada.}$$

VERIFICAÇÃO DA FALTA DE AJUSTE DO MODELO: $F = S_{LF}^2/S_Y^2$

Modelo linear:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,291 - 0,277)^2 + (0,284 - 0,284)^2 + (0,314 - 0,320)^2] = 7,73 \times 10^{-5}$$

$$S_Y^2 = 1,8 \times 10^{-5} \quad F = 4,30$$

Modelo quadrático:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,291 - 0,281)^2 + (0,284 - 0,286)^2 + (0,314 - 0,322)^2] = 5,6 \times 10^{-5}$$

$$S_Y^2 = 1,8 \times 10^{-5} \quad F = 3,11$$

Modelo cúbico especial:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,291 - 0,280)^2 + (0,284 - 0,285)^2 + (0,314 - 0,322)^2] = 6,2 \times 10^{-5}$$

$$S_Y^2 = 1,8 \times 10^{-5} \quad F = 3,44$$

CÁLCULO DO ERRO DEVIDO AOS COEFICIENTES DO MODELO:

$$S_{pool}^2 = 0,0365/7 = 5,21 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR} (b_i) = S^2/r_i = 5,21 \times 10^{-3}/2 = 2,61 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR} (b_{ij}) = S^2 \{(16/r_{ij}) + (4/r_i) + (4/r_j)\} = 5,21 \times 10^{-3} \{(16/3) + 4\} = 48,63 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR} (b_{ijk}) = S^2 \{(729/r_{ijk}) + (144/r_{ij}) + (144/r_{ik}) + (144/r_{jk}) + (9/r_i) + (9/r_j) + (9/r_k)\} =$$

$$5,21 \times 10^{-3} \{400,5\} = 2,086$$

$$\text{Erro padrão} (b_i) = [\text{VAR} (b_i)]^{1/2} = 0,0511$$

$$\text{Erro padrão} (b_{ij}) = [\text{VAR} (b_{ij})]^{1/2} = 0,221$$

$$\text{Erro padrão} (b_{ijk}) = [\text{VAR} (b_{ijk})]^{1/2} = 1,445$$

3. MODELO ÁGUA-ACETONA-CLOROFÓRMIO com 17 experimentos.

Tabela de variância para o modelo linear.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.0006377	2	0.0003188	1.3910
DESVIO	0.003209	14	0.0002292	
VARIÂNCIA TOTAL	0.00	16		

Qualidade do ajuste: 0,1658

Coefficiente de correlação: 0,4072

* significativo à < 75% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3598 X_1 + 0.3709 X_2 + 0.3818 X_3$

Tabela de variância para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.001829	5	0.0003657	2.0004
DESVIO	0.002011	11	0.0001828	
VARIÂNCIA TOTAL	0.00	16		

Qualidade do ajuste: 0,4762

Coefficiente de correlação: 0,6901

* significativo à 75% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3687 X_1 + 0.3847 X_2 + 0.3832 X_3 - 0.0928 X_1X_2 - 0.0018 X_1X_3 - 0.0408 X_2X_3$.

Tabela de variância para o modelo cúbico especial.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSAO	0.001952	6	0.0003253	1.7232
DESVIO	0.001888	10	0.0001888	
VARIÂNCIA TOTAL	0.00	16		

Qualidade do ajuste: 0,5083

Coefficiente de correlação: 0,7130

* significativo à 75% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3695 X_1 + 0.3855 X_2 + 0.3840 X_3 - 0.1047 X_1X_2 - 0.0137 X_1X_3 - 0.0570 X_2X_3 + 0.2291 X_1X_2X_3$.

3A. MODELO ÁGUA-ACETONA-CLOROFÓRMIO com 15 experimentos.

Tabela de variância para o modelo linear.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.001118	2	0.0005589	6.9284
DESVIO	0.0009681	12	0.00008067	
VARIÂNCIA TOTAL	0.0	14		

Qualidade do ajuste: 0,5359

Coefficiente de correlação: 0,7321

* significativo à 95% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3626 X_1 + 0.3530 X_2 + 0.3832 X_3$

Tabela de variância para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.001588	5	0.0003175	5.6935
DESVIO	0.0005019	9	0.00005577	
VARIÂNCIA TOTAL	0.00	14		

Qualidade do ajuste: 0,7598

Coefficiente de correlação: 0,8717

* significativo à 97,5% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3698 X_1 + 0.3655 X_2 + 0.3843 X_3 - 0.0679 X_1X_2 - 0.0174 X_1X_3 - 0.0216 X_2X_3$.

Tabela de variância para o modelo cúbico especial.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F*
REGRESSÃO	0.001602	6	0.0002671	4.3929
DESVIO	0.0004863	8	0.00006079	
VARIÂNCIA TOTAL	0.00	14		

Qualidade do ajuste: 0,7672

Coefficiente de correlação: 0,8759

* significativo à 95% de confiabilidade.

O modelo: $Y(X_1X_2X_3) = 0.3695 X_1 + 0.3650 X_2 + 0.3840 X_3 - 0.0637 X_1X_2 + 0.0137 X_1X_3 - 0.0160 X_2X_3 - 0.0934 X_1X_2X_3$.

$$\text{TESTE PARA A ESCOLHA DO MODELO, } F = \frac{(SSE_{\text{red}} - SSE_{\text{com}})/r}{SSE_{\text{com}}/(N - P)}$$

Linear vs Quadrático:

$$F = \frac{(9.681 \times 10^{-4} - 5.019 \times 10^{-4})/(6-3)}{5.019 \times 10^{-4}/(14-6)} = 2,48 \quad H_0 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0 \text{ não é rejeitada}$$

Quadrático vs Cúbico:

$$F = \frac{(5.019 \times 10^{-4} - 4.863 \times 10^{-4})/(7-6)}{4.863 \times 10^{-4}/(14-7)} = 0,22 \quad H_0 = \beta_{123} = 0 \text{ não é rejeitada.}$$

VERIFICAÇÃO DA FALTA DE AJUSTE DO MODELO: $F = S_{LF}^2/S_Y^2$

Modelo linear:

$$S_{LF}^2 = 1/3 [(0,343 - 0,364)^2 + (0,343 - 0,360)^2 + (0,377 - 0,375)^2] = 1,16 \times 10^{-3}$$

$$S_Y^2 = 2,41 \times 10^{-4} \quad F = 1,02$$

Obs: não utilizamos para os cálculos a replicata do segundo ponto de verificação por apresentar um valor (0,487) com um desvio muito grande do modelo ajustado.

CÁLCULO DO ERRO DEVIDO AOS COEFICIENTES DO MODELO:

$$S_{pool}^2 = 0,03352/7 = 4,789 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR}(b_1) = \text{VAR}(b_3) = S^2/2 = 4,789 \times 10^{-3}/2 = 2,395 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR}(b_2) = S^2/1 = 4,789 \times 10^{-3}$$

$$\text{VAR}(b_{12}) = S^2\{(16/3) + (4/2) + (4/1)\} = S^2\{11,3\} = 0,05428$$

$$\text{VAR}(b_{13}) = S^2\{(16/3) + (4/2) + (4/2)\} = S^2\{9,3\} = 0,04470$$

$$\text{VAR}(b_{23}) = S^2\{(16/2) + (4/1) + (4/2)\} = S^2\{14\} = 0,06705$$

$$\text{VAR}(b_{ijk}) = S^2\{(729/2) + (144/3) + (144/3) + (144/2) + (9/2) + (9/1) + (9/2)\} = 4,789 \times 10^{-3} \{550,5\} = 2,636$$

$$\text{Erro padrão}(b_1) = \text{Erro padrão}(b_3) = [\text{VAR}(b_1)]^{1/2} = [\text{VAR}(b_3)]^{1/2} = 0,0489$$

$$\text{Erro padrão}(b_2) = [\text{VAR}(b_2)]^{1/2} = 0,0692$$

$$\text{Erro padrão}(b_{12}) = [\text{VAR}(b_{12})]^{1/2} = 0,233$$

$$\text{Erro padrão}(b_{13}) = [\text{VAR}(b_{13})]^{1/2} = 0,211$$

$$\text{Erro padrão}(b_{23}) = [\text{VAR}(b_{23})]^{1/2} = 0,259$$

$$\text{Erro padrão}(b_{123}) = [\text{VAR}(b_{ijk})]^{1/2} = 1,624$$