

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

**Determinação de Molibdênio em Amostras de Fertilizantes por
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.**

Relatório Final de Estágio
(QMC 5510)

Estagiária: Juliana Ribeiro Ramos
Orientador: Químico Clóvis Goulart de Bem
Co-Orientadora: Prof. ^a Vilma Fonseca Heinzen

Florianópolis, SC

2006

DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

Juliana Ribeiro Ramos

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química, no curso de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Químico Clóvis Goulart de Bem
Orientador CIDASC

Prof.^a Vilma Fonseca Heinzen
Co-Orientadora QMC-UFSC

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina Rozone de Souza
QMC-UFSC

Doutorando Daniel Lázaro Gallindo Borges
QMC-UFSC

Florianópolis – SC
Julho de 2006.

Para meus queridos pais, pelo amor,dedicação , apoio e pelos
exemplos de força e determinação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me iluminado, me dado força, paciência e coragem diante de tantos momentos de dificuldades, possibilitando assim a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, químico Clóvis Goulart De Bem, pela oportunidade de estagiar na CIDASC e adquirir conhecimentos.

A professora Vilma Fonseca Heinzen, pela orientação, paciência e dedicação.

A Jucélia da Central de Análises, pelas valiosas contribuições e pronta ajuda, pelo carinho e amizade, obrigada por todo tempo a mim dispensado.

Ao Daniel e a Tati, agradeço pela amizade e oportunidade de trabalhar com ponto nuvem, enriquecendo ainda mais os conhecimentos adquiridos ao longo do curso.

Aos melhores amigos de trabalho que alguém pode ter: Jaqueline, Cíntia, Elisa e Gisele, estagiárias na Cidasc como eu, e a todos os técnicos que lá trabalham: Alcino (Telê),Luís Flávio (Kacá),Clóvis Pires (Clovinho) e, em especial ao Roberto (Beto), obrigada pelo apoio, amizade e por tornar o ambiente de trabalho sempre tão alegre , agradável e estimulante.

Ao professor e chefe do Departamento de Química Nito Ângelo Debacher, pela primeira orientação e amizade.

Ao Engenheiro Químico Maximiliano Muller, responsável pelo setor de fertilizantes no laboratório da CIDASC, obrigada pela amizade e oportunidades oferecidas.

A todos os amigos verdadeiros que cultivei ao longo do curso obrigada pelos anos inesquecíveis que passamos juntos, pela força, incentivo e amizade em todos os momentos.

Aos meus maravilhosos pais, por terem acreditado em mim e a quem jamais terei dito obrigado o suficiente por todo o apoio que me deram.

Ao meu marido Marcos e meu filho João Vitor, pelo amor, paciência e incentivo.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ii
RESUMO.....	iii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Fertilizantes.....	2
1.1.1 Garantias Legais	3
1.1.2 Amostragem	3
1.2 Molibdênio.....	4
1.3 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.....	7
1.4 Extração e Pré-Concentração.....	8
2 OBJETIVOS GERAIS	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 Equipamentos.....	11
3.2 Reagentes e Soluções	12
3.3 Procedimento Experimental	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1 Otimização das condições operacionais utilizados nas determinações de Mo por FAAS.....	15
4.2 Curva de Calibração utilizada para determinação de Mo por FAAS.	15
4.3 Parâmetros de Mérito obtidos para a curva de calibração	16
4.4 Concentrações experimentais de molibdênio obtidas e Parâmetros Analíticos das amostras de fertilizantes analisadas:	17
5 CONCLUSÃO.....	21
6 BIBLIOGRAFIA	22

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Enzima Nitrogenase - Complexo de MoFe responsável pela Fixação de N ₂ pelas plantas.....	6
Figura 2 - Diagrama esquemático dos principais componentes de um equipamento de FAAS...	7
Figura 3 - Estrutura do agente quelante 8- Hidroxiquinolina na sua forma neutra	8
Figura 4 - Quarteador tipo Jones.	13
Figura 5 - Processo de preparação das soluções padrões.utilizadas na curva de calibração	14
Figura 6 - Curva de calibração utilizada na determinação de Mo em amostras de fertilizantes.	16

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros operacionais utilizados no equipamento de F AAS para determinação de molibdênio.....	11
Tabela 2 - Fator de resposta ou linearidade (FL), Coeficiente de correlação(r), Inclinação da curva de calibração e Limite de Detecção (LOD) para o método proposto.	17
Tabela 3 – Valores de concentração de Mo obtidos em amostras comerciais de fertilizantes minerais submetidas á determinação com F AAS.....	18
Tabela 4 – Parâmetros analíticos referentes às amostras comerciais de fertilizantes minerais analisadas.....	18
Tabela 5 - Valores de concentração obtidos para amostra controle de fertilizante submetida à determinação com F AAS e parâmetros analíticos calculados.....	19

RESUMO

O método oficial, determinado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), para determinação de molibdênio por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), foi testado para futuramente ser implantado no laboratório da CIDASC e demais laboratórios interessados em determinar este elemento. Este método baseia-se no procedimento de extração líquido-líquido, onde o analito é pré-concentrado na fase orgânica.

Além de cinco amostras de fertilizantes minerais comerciais com teores de $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ de Mo, foi analisado também uma amostra de controle interlaboratorial com 1 mg g^{-1} de Mo. Após a abertura de ambas as amostras com ácido clorídrico concentrado, o analito em questão foi complexado com o agente quelante 8-hidroxiquinolina em meio acidificado com solução de ácido clorídrico 1 M. A extração e pré-concentração são feitas utilizando o solvente orgânico Metil-Isobutil-Cetona seguida pela leitura no aparelho de F AAS. Os parâmetros operacionais do equipamento de F AAS, para determinação de Mo quando utilizado solvente orgânico foram pré-determinados, utilizando-se nas leituras altura do queimador igual a 10,0 cm, taxa de aspiração da amostra de $5,0 \text{ ml min}^{-1}$, corrente da lâmpada igual a 10,0 mA e chama óxido nitroso-acetileno.

A curva de calibração utilizada possuía concentrações na faixa de 1,0 a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$. Apresentou boa linearidade e coeficiente de correlação próximo da unidade (0,9996). O método testado apresentou boa repetibilidade e precisão. O limite de detecção da amostra foi $0,0042 \text{ mg g}^{-1}$. Os teores de molibdênio obtidos nas amostras de fertilizantes foram satisfatórios visto que ficaram acima tolerância permitida para micronutrientes.

A EMPRESA

CIDASC - Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina, empresa de Economia Mista, criada em 28/02/1979 pela Lei nº. 5.516 e fundada em 27/11/1979, transformada em empresa pública em 06/09/2005. Tem como missão melhorar a qualidade de vida da sociedade catarinense, promovendo a saúde pública e o desenvolvimento integrado e sustentável dos setores agropecuário, florestal e pesqueiro, através de ações voltadas ao apoio da produção e comercialização, controle de qualidade e saneamento ambiental.

O setor laboratorial possui um programa de diagnósticos laboratoriais que visam a fiscalização dos teores de nutrientes constituintes de produtos como leite, água, alimentos, solo e fertilizantes.

São realizadas análises em fertilizantes minerais, orgânicos e orgâno-minerais (granulado, farelado ou líquido) para conhecer os teores de seus nutrientes como: Nitrogênio, Fósforo, Potássio, Cálcio, Magnésio, Zinco, Boro, Manganês, Molibdênio, Cloreto, Cobalto, Cobre, Ferro, pH em CaCl_2 , Matéria Orgânica (M.O.), Relação C/N, umidade (Um), Enxofre .²

1 INTRODUÇÃO

Responsável por mais de um terço das riquezas geradas no país, o agronegócio tem sido a “menina-dos-olhos” da economia brasileira, pois além de ser uma grande geradora de divisas é responsável por milhões de empregos diretos e indiretos.³

No entanto, o agricultor brasileiro, para ser competitivo no mercado, necessita aumentar a produtividade com conseqüente redução de custos. Para isso, algumas práticas precisam ser adotadas e o uso de micronutrientes na produção é uma delas.³

Os micronutrientes são elementos essenciais ao desenvolvimento das plantas. Todos eles estão presentes na natureza, mas às vezes em teor insuficiente para garantir o desenvolvimento da planta, e por essa razão são elaborados industrialmente e adicionados aos fertilizantes. Assim, os maiores compradores de micronutrientes são as fábricas de adubo.⁴

O rendimento de uma colheita é limitado pela ausência de qualquer um dos nutrientes essenciais, mesmo que todos os outros estejam disponíveis em quantidades adequadas.

Os fertilizantes minerais apresentam uma vantagem bastante atraente do ponto de vista econômico, que é apresentarem elevadas concentrações de nutrientes, resultando em menores custos de armazenamento, transporte e aplicação por unidade de massa de nutriente. O emprego de fertilizantes mais concentrados pode trazer problemas com relação a macronutrientes secundários e micronutrientes. A concentração dos nutrientes no fertilizante mineral deve estar em acordo com o que foi especificado e garantido pelo fabricante. Este pode se constituir em um ponto crítico na relação entre o agricultor, usuário de fertilizante, e o fornecedor do produto.⁵

Assim, existem em todo o país laboratórios credenciados pelo Ministério da Agricultura, aptos a realizarem análises de fiscalização destes produtos, objetivando a veracidade da formulação fornecida pelos fabricantes.

1.1 FERTILIZANTES

Normalmente, as plantas são capazes de produzir seu próprio alimento, retirando do solo, da água e das condições de luminosidade, tudo o que precisam para crescerem fortes e saudáveis.

No entanto, nem sempre as condições são ideais para que elas possam realizar essa tarefa satisfatoriamente: é aí que entra em cena a fertilização, garantindo os nutrientes necessários para um crescimento saudável.

Fertilizantes são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes de plantas.^{6,7}

Os fertilizantes devem apresentar garantias quanto à sua composição química, às propriedades físicas (tamanho das partículas) e ao peso.⁶

- a) Garantias químicas: A garantia de concentração dos nutrientes é expressa nas formulações como percentual sobre o peso do produto.
- b) Garantia de peso: A legislação permite um desvio de até 1%, para mais ou para menos, sobre o peso líquido dos produtos indicado nas embalagens.
- c) Garantia física: A forma física de um fertilizante é um aspecto de fundamental importância tanto do ponto de vista agrônomo, como em relação ao seu manuseio, transporte, armazenamento e aplicação e podem ser encontrados no estado sólido, líquido e gasoso.⁸
- d) A granulometria diz respeito ao tamanho das partículas, que é uma importante característica dos fertilizantes, pois todos os fenômenos que dependem do contato, como a velocidade de dissolução e a higroscopicidade, são intensificados ou reduzidos em função dessa característica.⁸

1.1.1 Garantias Legais

As garantias legais referem-se à concentração de cada nutriente em um fertilizante, seja simples ou uma formulação. As garantias são indicadas pela empresa produtora. Cabe ao MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) fiscalizar se os fertilizantes realmente contêm os teores de nutrientes garantidos. Para isso, conta com ajuda de laboratórios credenciados em todo país, inclusive o da CIDASC.⁸

Há uma tolerância legal para o estabelecimento de garantias. O limite de tolerância incide sobre os nutrientes considerados na forma individual e na somatória dos mesmos. Individualmente, a tolerância para os macronutrientes N, P₂O₅ e K₂O varia de 10 a 15%, dependendo da concentração na formulação. Para os macronutrientes secundários (Ca, Mg e S) e os micronutrientes, quando em misturas, a tolerância é de 20%. Já na somatória N P K a tolerância é menor, pois o índice não pode ultrapassar 5%.⁸

Em decorrência do não cumprimento das garantias a empresa poderá sofrer sanções, como multa, apreensão do produto ou até o fechamento da empresa.⁸

1.1.2 Amostragem

“Amostragem consiste em selecionar parte de uma população para observar, de modo que seja possível estimar alguma coisa sobre toda a população”. (THOMPSON, STEVEN K.).

A população diz respeito a um conjunto de todos os elementos onde, cada um deles, apresenta uma ou mais características em comum. Quando se extrai um conjunto de observações da população, ou seja, toma-se parte desta para a realização do estudo, tem-se a amostra. Na prática, a partir de uma amostra, pode-se fazer inferências para a população.

O termo amostragem refere-se ao processo (probabilístico ou não probabilístico) pelo qual se obtém uma amostra e deve ser realizada com técnicas adequadas (amostra probabilística) para garantir a representatividade da população em estudo. Cabe ainda ressaltar que sempre que possível, cada elemento da população deve ter igual probabilidade de participar da amostra, evitando assim um viés de amostragem. As pesquisas por amostragem provêm algumas

vantagens na realização do estudo, o menor custo, os resultados em menor tempo, os objetivos mais amplos e os dados fidedignos.

A amostragem dá início a todos os demais procedimentos de quantificação e avaliação de um produto, portanto, se ela estiver “errada” todo o procedimento subsequente será comprometido, ou melhor, não terá validade técnica no tocante às identificações das suas características químicas, físicas e físico-químicas.⁹ Para que a análise de um fertilizante tenha resultados confiáveis é necessário que se faça uma amostragem correta, visando-se obter amostra bem homogênea e representativa do produto. Na área de fertilizantes, o grau de dificuldade de amostragem é acentuado, principalmente quando a coleta é efetuada em mistura de grânulos, pois o produto é constituído de uma mistura de vários componentes, de características físicas diferentes, portanto exigindo muitos cuidados na coleta para que a porção coletada seja representativo de todo lote a ser avaliado.¹⁰

1.2 MOLIBDÊNIO

Assim como as pessoas e os animais, as plantas também precisam se alimentar. São 16 os nutrientes essenciais para todas as plantas. Na ausência de um deles a planta pode ou morrer ou não completar seu ciclo (produzir sementes ou frutos).¹¹

Aproximadamente 95% da composição química das plantas, expressa em matéria seca, é constituída de carbono, oxigênio e hidrogênio, enquanto os 5% restantes advêm dos nutrientes minerais separados em duas categorias: os macronutrientes primários nitrogênio, fósforo, potássio; macronutrientes secundários cálcio, magnésio e enxofre e os micronutrientes zinco, boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e cobalto. Além de todos estarem disponíveis para a planta, eles precisam estar na quantidade certa. O excesso pode causar toxidez e a falta pode limitar a produtividade.³

A pequena participação dos elementos minerais na constituição dos vegetais e o próprio termo "micronutrientes" podem sugerir menor grau de importância – mas todos são essenciais para o desenvolvimento e reprodução das plantas. O critério adotado para a separação é meramente quantitativo, uma vez que os micronutrientes desempenham suas funções no

metabolismo vegetal, requerendo menores quantidades comparativamente à demanda de macronutriente.³

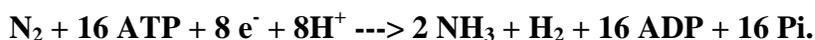
A composição básica do adubo ou fertilizante é conhecida pelos especialistas como NPK. O nitrogênio, responsável pelo crescimento; o fósforo, elemento que aumenta a massa e o potássio fornece o açúcar necessário para o bom desenvolvimento da cultura. O micronutriente é um produto que complementa o fertilizante, garantindo outros aspectos do crescimento da planta.³

O efeito benéfico do molibdênio (Mo) na produtividade de leguminosas é conhecido desde 1930. Sua principal atuação está no processo de fixação simbiótica do nitrogênio.¹² A maioria das plantas obtém o nitrogênio do solo sob a forma de íon nitrato (NO_3^-), havendo algumas que o absorvem sob a forma de íon amônio (NH_4^+).

Cerca de 78% da constituição gasosa da atmosfera é formada por nitrogênio molecular (N_2). No entanto, os organismos eucariontes presentes no solo são incapazes de absorver o N_2 e convertê-lo a uma forma assimilável. Os átomos encontram-se unidos de uma maneira muito estável na molécula de nitrogênio e por esse motivo para que o N_2 possa ser convertido a uma forma assimilável é necessária a presença de um sistema enzimático apropriado (fixação biológica).¹³

Esta função está relacionada à ativação enzimática, principalmente com as enzimas nitrogenase e redutase estando o Mo envolvido no processo de transporte de elétrons.

A nitrogenase (Figura 1) (uma proteína constituída por ferro e molibdênio – daí sua importância) catalisa a redução do N_2 atmosférico a NH_3 e a redutase do nitrato, atua na redução biológica do nitrato (NO_3^-) a amônia na planta. A reação geral é mostrada abaixo:



Desse modo, a deficiência de Mo no solo poderá reduzir a síntese da enzima nitrogenase, com conseqüente diminuição da fixação biológica do nitrogênio e, portanto, da produtividade.

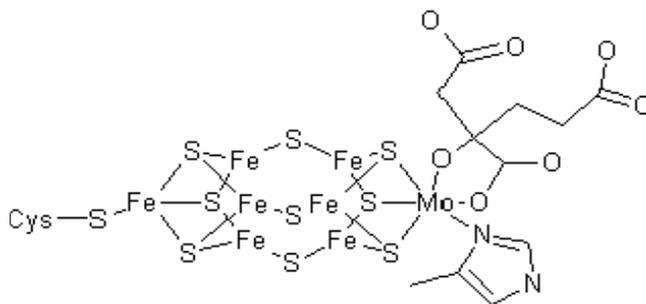


Figura 1 - Enzima Nitrogenase- Complexo de MoFe responsável pela Fixação de N_2 pelas plantas.¹⁴

A principal fonte de molibdênio é o mineral molibdenita (MoS_2). Também pode ser encontrado em outros minerais, como na wulfenita ($PbMoO_4$) e na powellita ($CaMoO_4$). O molibdênio é obtido da mineração de seus minerais e como subproduto da mineração do cobre; estando presente nos minérios entre 0,01 e 0,5 (m/m).¹⁵

O teor de Mo total nos solos encontra-se na faixa de 0,5 a 5,0 $mg\ g^{-1}$. O suprimento para as plantas é feito principalmente na forma de MoO_4^{2-} (molibdato).¹⁵

O sintoma inicial da falta de Mo nas plantas são as folhas que se tornam amareladas.¹⁶

Aproximadamente a metade da produção mundial de molibdênio se localiza nos Estados Unidos.¹⁵

Devido aos baixos teores em que o molibdênio se encontra em fertilizantes, a análise quantitativa deste elemento torna-se difícil. Por isso, são necessárias técnicas com maior sensibilidade e maior precisão.

De acordo com LANARV (Laboratório Nacional de Referência Vegetal)¹, dois métodos são indicados para determinação de molibdênio:

- a) Método Colorimétrico do tociato de sódio;
- b) Método de Espectrometria de Absorção Atômica.

En virtude da facilidade, disponibilidade de equipamento, precisão e exatidão optou-se pela utilização do método de Espectrometria Absorção Atômica no presente estudo.

1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de vários elementos metálicos e semimetálicos em diferentes tipos de amostras, com razoável precisão e exatidão. Além disso, é um método simples, de baixo custo, rápido e está presente na maioria dos grandes laboratórios analíticos.^{17,18} Apresenta um sistema de atomização dos analitos relativamente simples quando comparada com a espectrometria em forno de grafite (GFAAS), a qual requer equipamento mais caro, e pode ser mais sensível à interferência de vários componentes da matriz, a qual pode não ser observada na F AAS.^{19,20}

A absorção atômica baseia-se na absorção de energia radiante pelas espécies atômicas livres. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado de uma série de raias estreitas características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do ultravioleta e visível. Uma espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela é capaz de emitir.¹⁹

O espectrômetro utilizado em F AAS é constituído basicamente de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de cátodo oco), um atomizador (a chama), no qual ocorre a vaporização da amostra, um monocromador onde o comprimento de onda desejado é isolado e um detector que transforma a radiação em corrente elétrica.^{19,21} Na Figura 2 está esquematizado um espectrômetro utilizado em F AAS.

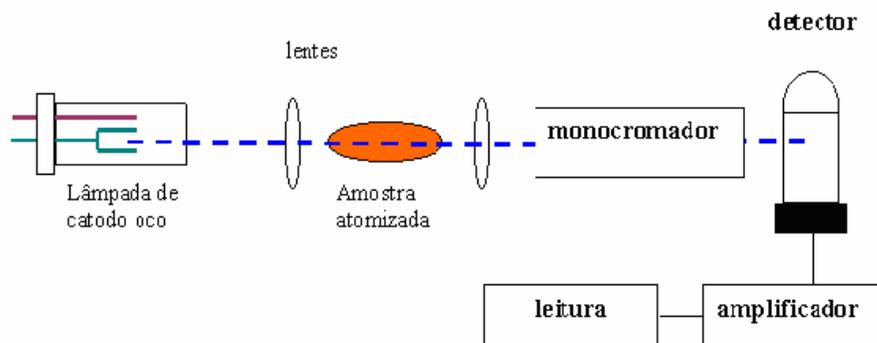


Figura 2 – Diagrama esquemático dos principais componentes de um equipamento de F AAS.

Devido às limitações de detectabilidade por F AAS, em alguns casos (quando a concentração da amostra é muito baixa), faz-se necessária a utilização de procedimentos de pré-concentração e separação de metais traço.²²

1.4 EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Vários procedimentos de extração e pré-concentração de metais traço, tem sido desenvolvidos para quantificação por F AAS. Estes procedimentos envolvem diferentes técnicas analíticas, tais como: extração líquido-líquido, extração em fase sólida, co-precipitação, extração com membrana líquida. Estas técnicas são capazes de melhorar o limite de detecção por uma ou duas ordens de grandeza.^{17,19}

A técnica mais utilizada por extração de líquidos é a extração com solventes, a qual é geralmente denominada de extração líquido-líquido. Esta extração envolve a separação dos analitos dos interferentes pela partição do analito entre dois líquidos imiscíveis ou fases. Na maioria dos casos, uma fase líquida é um solvente aquoso e a outra é um solvente orgânico. No par solvente aquoso e solvente orgânico, o composto mais hidrofílico é mais solúvel na fase aquosa e o composto mais hidrofóbico, na fase orgânica porque este solvente geralmente pode ser removido; assim pode-se concentrar o analito.²²

Vários agentes quelantes são úteis para separações baseadas na extração seletiva de íons metálicos, a partir de soluções aquosas tamponadas mediante solventes não aquosos que contém estes agentes. Agentes quelantes são ácidos fracos que reagem com íons metálicos para formar complexos neutros, solúveis em solventes orgânicos. As razões de distribuição destes complexos variam de um cátion a outro e podendo ser controlados mediante ajuste de pH e concentração do reagente, permitindo fazer separações de interesse por extração. No presente trabalho é utilizado a 8-hidroxiquinolina como agente quelante, cuja estrutura é apresentada na Figura 3.^{22,23}

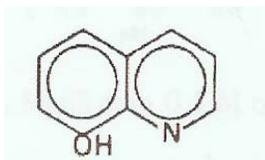


Figura 3 - Estrutura do agente quelante 8 - Hidroxiquinolina na sua forma neutra .

Do acima exposto, é notável que a extração por solvente possui grande importância na pré-concentração de traços de metais eliminando efeitos de matriz e promovendo a normalização entre matriz da amostra e das soluções analíticas. A pré-concentração de traços de metais por extração de seus complexos em fase não aquosa está bem acima do limite normal de detecção instrumental. Assim, o uso de determinados solventes não-aquosos intensifica o sinal por causa da mudança na matriz líquida como viscosidade, tensão superficial, tempo de queima, etc. Na extração orgânica de uma matriz aquosa, os resultados são dependentes de vários fatores como o pH da matriz, a força iônica, a razão água/solvente, o número de etapas de extração, o tipo de analito e suas concentrações e o próprio solvente orgânico.²²

Apesar das evidentes vantagens da extração líquido - líquido convencional, esta técnica é lenta, trabalhosa e comumente demanda grandes volumes de solventes de extração (normalmente tóxicos).²²

2 OBJETIVOS GERAIS

Testar a metodologia oficial para determinação de molibdênio indicada pelo MAPA, para amostras de fertilizantes minerais cujo teor de molibdênio seja igual a 0,01%(m/m), utilizando a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, para posterior implantação na CIDASC, visto que este tipo de análise não é realizado atualmente em virtude das dificuldades em se determinar este elemento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

Para as medidas de absorção atômica foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica com atomizador em chama com correção Zeeman polarizada da marca HITACHI e combustor óxido nitroso/acetileno. A lâmpada empregada para molibdênio foi de Cátodo Oco também da marca HITACHI. Os parâmetros operacionais utilizados no equipamento de F AAS para as determinações de Molibdênio em amostras de fertilizantes encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros operacionais utilizados no equipamento de F AAS para determinação de molibdênio.

Variáveis	Parâmetros
Comprimento de Onda (nm)	313,3
Chama	Óxido nitroso/acetileno
Altura do queimador (cm)	10
Corrente da Lâmpada (mA)	10,0
Taxa de Aspiração da amostra (mL/min)	5,0
Modo de Medida	Média de 5 sinais estacionários

Utilizou-se na quarteação das amostras um Quarteador Tipo Jones. Na pesagem, utilizou-se balança analítica – Mettler- Modelo H31AR. A abertura das amostras foi realizada utilizando Chapa aquecedora – Tecnal TE038. As análises foram realizadas na Capela, em virtude da toxicidade dos reagentes.

3.2 Reagentes e Soluções

No presente trabalho, utilizou-se uma solução estoque de Molibdênio de 1000 mg L^{-1} , preparada a partir de Molibdato de Amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ da marca ALPHATEC. Dissolveu-se $1,840\text{g}$ deste reagente em 1 litro de solução $\text{NH}_4\text{OH } 1\% \text{ (v/v)}$.

O solvente orgânico usado no processo de extração foi Metil-Isobutil-Cetona ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) da marca VETEC.

Como agente complexante, usou-se a 8-Hidroxiquinolina (oxina) ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$). Preparou-se uma solução 20% .

Utilizou-se ainda Ácido Clorídrico concentrado e soluções de $\text{HCl } 1$ e 2 M .

No preparo das soluções estoque e de calibração foi realizada diluição com água destilada.

3.3 Procedimento Experimental

Cinco amostras de fertilizantes minerais comerciais foram selecionadas para realização das análises. Todas possuem garantia indicada pelo fabricante sendo de $0,01 \%$ (m/m) de molibdênio, o que corresponde a $0,1 \text{ mg g}^{-1}$. As análises dessas amostras foram repetidas cinco vezes, a fim de se verificar a repetibilidade do método.

Essas amostras foram enviadas pelo MAPA para que fosse comprovada a garantia especificada pela empresa que produziu o fertilizante.

Além das cinco amostras comerciais, foi analisada também, uma amostra controle, líquida e foliar, que nada mais é do que uma amostra enviada pelo MAPA a todos os laboratórios credenciados, a fim de se obter um controle de qualidade interlaboratorial. Essa amostra também possui valor de garantia sendo este $0,1\%$ ou 1 mg g^{-1} . Esta amostra controle foi analisada apenas em duplicata devido à pequena quantidade da mesma que foi enviada ao laboratório.

As amostras comerciais selecionadas foram homogeneizadas e divididas, por quarteação utilizando um quarteador tipo Jones (Figura 4), em duas frações iguais. Uma das frações destinou-se a análise química e outra é armazenada.

A fração que é destinada à análise química é moída e passada em peneira com malha de 0,42 mm , onde é novamente homogeneizada e guardada.

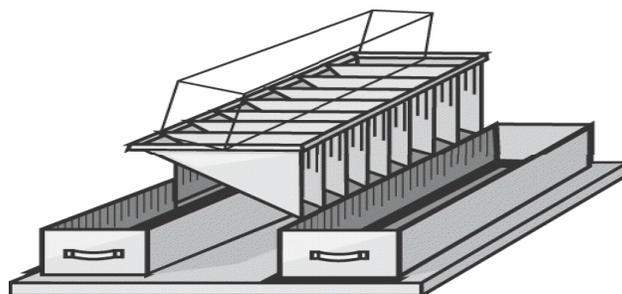


Figura 4. Quarteador tipo Jones. ⁸

Na metodologia testada (Método de Espectrometria de Absorção Atômica) a amostra é digerida com HCl concentrado, complexada com o ligante 8- hidroxiquinolina e extraída com o solvente orgânico metil-isobutil-cetona. Os procedimentos são descritos a seguir:

Transferiu-se 1,0000 g da amostra para um becker de 150 mL, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, deixou-se ferver lentamente e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura.

Dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 M, ferveu-se ligeiramente e filtrou-se com papel filtro, recebendo o filtrado em um balão de 100mL. Lavou-se o becker e o filtro com pequenas porções de água destilada e completou-se o volume. Retirou-se um alíquota de 70 mL e transferiu-se para uma balão de 100 mL . Adicionou-se 10 mL de solução de HCl 1M, 5 mL da solução de oxina. Agitou-se vigorosamente e deixou-se em repouso por alguns instantes. Acrescentou-se 10 mL de metil-isobutil-cetona, agitou-se por 1 minuto. Completou-se o volume com água destilada de maneira que a fase orgânica se localizasse na parte superior do pescoço do balão.

O branco da amostra foi preparado da mesma forma descrita acima, sem a presença da amostra.

As soluções utilizadas na curva de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão de trabalho de 10 mg L⁻¹ de Molibdênio. Desta solução, retirou-se alíquotas de 1, 3, 5, 7, 10 e 15 mL que foram transferidas para balões de 100 mL como mostra a Figura 5.

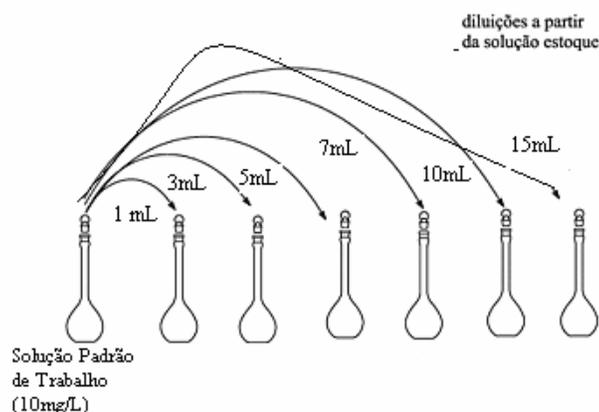


Figura 5 - Processo de preparação das soluções padrões utilizadas na curva de calibração.²⁴

Como as amostras, as soluções padrões foram acidificadas, complexadas com o agente quelante 8-hidroxiquinolina e pré-concentradas com 10 mL de metil-isobutil-cetona, ficando então com uma faixa de concentração de 1 a 15 mg L⁻¹.

Determinaram-se as melhores condições operacionais exigidas para a determinação do molibdênio efetuando-se sucessivas leituras da solução padrão de concentração 5 mg L⁻¹ e, ajustando-se parâmetros como altura do queimador, taxa de aspiração da amostra e corrente da lâmpada até se conseguir uma chama e um sinal analítico estáveis.

Acertou-se o zero do aparelho com a prova em branco e fizeram-se as leituras das soluções padrões e amostras, aspirando à fase orgânica no queimador do aparelho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das condições operacionais utilizados nas determinações de Mo por FAAS.

Devido à dificuldade de se encontrar dados na literatura a respeito da determinação de molibdênio em FAAS quando utilizado solvente orgânico, a primeira etapa deste trabalho consistiu em se determinar os melhores parâmetros operacionais do equipamento para determinação de Molibdênio. Dados como comprimento de onda, tipo de chama que deve ser utilizada (óxido nitroso/acetileno) são facilmente encontrados ou fornecidas pelo fabricante do equipamento, mas condições operacionais como altura do queimador, taxa de aspiração da amostra e corrente da lâmpada devem ser ajustados e tal modo a se obter alta sensibilidade e boa linearidade da curva analítica. Deve-se esclarecer ainda, que esses parâmetros variam para equipamentos de diferentes marcas, o que justifica a necessidade de determinação desses parâmetros na obtenção de resultados mais precisos.

4.2 Curva de Calibração utilizada para determinação de Mo por FAAS.

A Figura 6 mostra a curva de calibração utilizada nas determinações de molibdênio nas amostras de fertilizantes por FAAS. A faixa de concentração das soluções de Mo foi de 1,0 a 15,0 mg L⁻¹

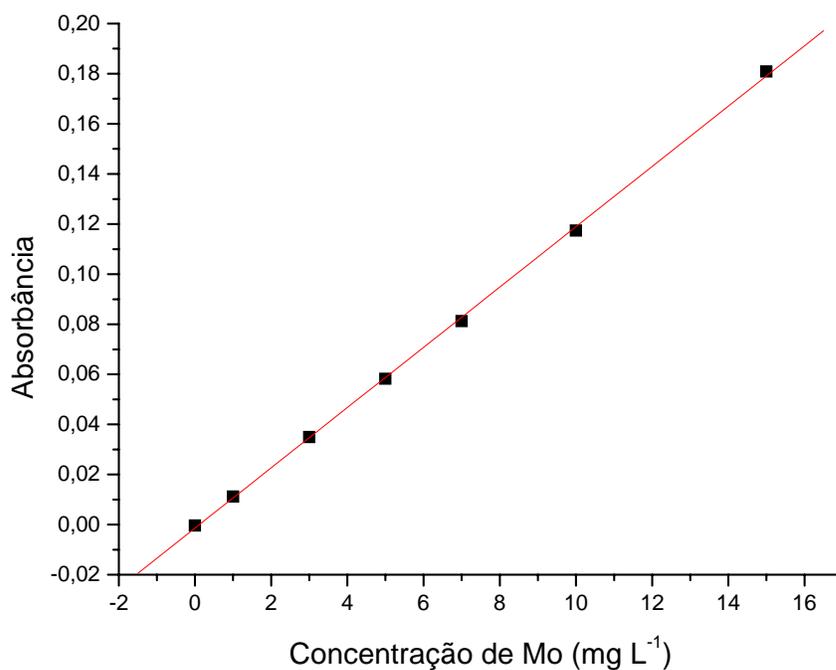


Figura 6 – Curva de calibração utilizada na determinação de Mo em amostras de fertilizantes.

4.3 Parâmetros de Mérito obtidos para a curva de calibração

A curva de calibração mostrou-se essencialmente linear. Seguindo a lei de Lambert-Beer, apresentou uma relação direta sinal/concentração e coeficiente de correlação próximo da unidade. Pode-se ainda demonstrar a boa linearidade da curva devido ao fator de resposta²⁵ obtido que foi menor que 2%. Os parâmetros de mérito obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Fator de resposta ou linearidade (FL), Coeficiente de correlação(r), Inclinação da curva de calibração e Limite de Detecção (LOD) para o método proposto.

Fator de Resposta (FL) (%)	1,2
Coeficiente de Correlação (r)	0,9996
Inclinação (mg L⁻¹)	0,0012
Limite de Detecção (mg g ⁻¹)	0,004

4.4 Concentrações experimentais de molibdênio obtidas e Parâmetros Analíticos das amostras de fertilizantes analisadas:

Os resultados de concentração de Mo obtidos nas cinco amostras de fertilizantes comerciais bem como os parâmetros analíticos calculados encontram-se nas Tabelas 3 e 4 respectivamente. Já os resultados referentes à amostra controle encontram-se na Tabela 5.

Tabela 3 – Valores de concentração de Mo obtidos em amostras comerciais de fertilizantes minerais submetidas á determinação com F AAS.

Amostra	Valor Encontrado (mg g ⁻¹)				
	Análise				
	1	2	3	4	5
A	0,2600	0,3443	0,2771	0,2600	0,3100
B	0,2600	0,2900	0,2171	0,2571	0,2428
C	0,2143	0,2100	0,2129	0,2229	0,2286
D	0,1614	0,2300	0,2200	0,2571	0,2328
E	0,1828	0,1843	0,1800	0,1757	0,2186

Tabela 4 – Parâmetros analíticos referentes às amostras comerciais de fertilizantes minerais analisadas.

Amostra	Média (mg g ⁻¹)	Desvio Padrão Estimado	Limite de Confiança*
A	0,2903	0,0364	0,2903±0,0347
B	0,2534	0,0266	0,2534±0,0254
C	0,2177	0,0077	0,2177±0,0073
D	0,2203	0,0356	0,2203±0,0034
E	0,1883	0,172	0,1883±0,0164

* Foi utilizado no cálculo do limite de confiança um t (t-Student aplicado) com 90% de confiança.

Tabela 5 - Valores de concentração obtidos para amostra controle de fertilizante submetida à determinação com F AAS e parâmetros analíticos calculados.

Garantia (mg g ⁻¹)	Valor Obtido		Média (mg g ⁻¹)	Desvio Padrão (s)	Limite de Confiança* (μ)
	Análise				
	1	2			
1,00	1,64	1,47	1,56	0,12	1,56±0,11

* Foi utilizado para o cálculo do limite de confiança um t (t-Student aplicado) com 90% de confiança.

Observando os valores obtidos, pode-se assegurar que os mesmos apresentaram boa repetibilidade, o que confere ao método uma boa precisão.

Em virtude do alto custo e longo prazo de entrega, não foi possível a utilização de amostras certificadas na realização deste trabalho. No entanto o laboratório onde se realizou a pesquisa (CIDASC) dispunha de amostras comerciais que possuem garantias fornecidas pelos fabricantes.

Essas amostras comerciais são enviadas ao laboratório da CIDASC, justamente para a verificação desses teores. Portanto não podem ser considerados valores verdadeiros e por isso valores de porcentagens de erro e exatidão não foram calculados.

É determinado pelo Ministério da Agricultura, uma tolerância de 20% para deficiência de micronutrientes em fertilizantes. Como essa tolerância é apenas para deficiência e não para o excesso, os teores de Mo encontrados nas cinco amostras comerciais não podem ser consideradas erradas. Pelo contrário, as chances destes teores estarem corretos é muito grande. Visto que os fertilizantes minerais disponíveis no comércio são preparados a nível de toneladas, e, como os teores de Mo são muito baixos, as chances de erro nos processos de homogeneização e amostragem destes produtos são elevadas. Além disso, muitas vezes, a quantidade de Mo garantida pelo fabricante é proveniente da matéria - prima utilizada na fabricação do fertilizante e não necessariamente foi adicionada ao mesmo no momento do preparo. Assim, o fabricante garante uma quantidade mínima, a fim de agregar valor ao produto, mas sem se preocupar com o exato teor de Mo, visto que teores abaixo de 0,01% não são analisados. Para não haver problemas, preferem que essa despreocupação na dosagem seja para mais e não para menos já

que a matéria prima para micronutrientes é barata e também pelo fato de que para deficiência de micronutrientes há penalidades, mas para o excesso não.

A amostra controle, ao contrário das amostras comerciais, não se destina a comercialização e por isso é preparada em pequenas quantidades, apenas o suficiente para distribuição entre os laboratórios credenciados. Dessa forma, as chances de erro são bem menores. Isso se reflete no teor de Mo obtido para essa amostra ($1,56 \text{ mg g}^{-1}$), teor este muito próximo do valor garantido ($1,0 \text{ mg g}^{-1}$).

Contudo, e de acordo com o exposto acima, o método testado pode perfeitamente ser implantado nas análises de rotina que o laboratório da CIDASC realiza e também nos demais laboratórios interessados e com estrutura para determinação deste elemento.

5 CONCLUSÃO

A curva de calibração obtida e utilizada nas determinações de Mo, apresentou boa linearidade e exatidão. O método pode ser considerado também com boa sensibilidade, pois possibilitou a determinação de teores a nível de mg g^{-1} .

Em todas as leituras, obteve-se repetibilidade satisfatória, confirmada pelos baixos valores de desvio padrão.

Levando-se em consideração que a tolerância para deficiência de micronutrientes é de 20%, pode-se considerar os valores de concentração de Mo, obtidos nas amostras comerciais e também na amostra controle, resultados satisfatórios, visto que ficaram acima do valor garantido pelo fabricante.

Contudo, baseado nos valores obtidos, a metodologia testada pode ser implantada no laboratório da CIDASC.

É válido salientar ainda, a importância do desenvolvimento deste trabalho, bem como o período de estágio na CIDASC, pois este possibilitou entre outras coisas:

- uma visão real do trabalho de um químico dentro de uma empresa;
- possibilitou o trabalho direto com a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama, aumentando assim os conhecimentos adquiridos ao longo do curso, visto que esta técnica só é vista de forma expositiva no decorrer da graduação;
- E por fim, permitiu a aquisição de conhecimentos analíticos na área de fertilizantes, o que me torna apta á realização de trabalhos de perícia.

6 BIBLIOGRAFIA

1 – LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERÊNCIA VEGETAL (LANARV). *Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes : Métodos Oficiais*, 1983

2 – CIDASC. *COMPANHIA INTEGRADA DE DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA*. Disponível em: < <http://cidasc.sc.gov.br>> Acessado em 10 de janeiro de 2006.

3 – FAVARIN, José Laércio; MARINI, José Paulo. *Importância dos Micronutrientes para Produção de Grãos. Sociedade Nacional de Agricultura*, junho de 2000. Disponível em: <<http://www.snagricultura.org.br/artigos/artitec-micronutrientes.htm>> Acessado em 10 de janeiro de 2006.

4 - PORTAL DE INFORMAÇÕES AMBIENTAIS. *Resíduos tóxicos em micronutrientes: veneno na produção de alimentos*. Março de 2006. Disponível em <http://www.riosvivos.org.br/canal.php?canal=19&mat_id=8723> Acessado em 22 de julho de 2006.

5 – RODELLA, Arnaldo Antônio; ALCARDE, José Carlos. *Qualidade Física e Química de Fertilizantes Minerais*. Piracicaba, SP. Disponível em: <<http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Qualidade%20Fertilizantes%20%20Rodella%2003.pdf>. > Acessado em 22 de julho de 2006.

6 – SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Manual de Adubação e de Calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. 10. ed. Porto Alegre, 2004.

7 – ALCARDE, J.C. *Metodologia de Análise de Fertilizantes e Corretivos*. Piracicaba, 1979.

8 – MIGUEL DE PAULA, ROBERTA. *Comparação de Metodologia Analítica na Determinação de Fósforo em Fertilizante*. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 25 p.

9 – IAP FERTILIZANTE. Boletins Técnicos: *Coleta e Amostragem de Fertilizantes*. Disponível em: <<http://www.iap.com.br/InformeTecnico06.aspx>>. Acessado em 20 de julho de 2006.

10 – SERRANA FERTILIZANTES. Boletins Técnicos: *Amostragem de Fertilizantes*. 2003. Disponível em: <http://www.serrana.com.br/f_boletins.asp?Tipo=f&id=68> Acessado em 18 de julho de 2006.

11 - BENETTI, João Luís. *Nutrição e Adubação*. UNIR – União de Escolas Superiores de Rondonópolis, Mato Grosso, setembro de 2003. Disponível em: <www.unirroo.br/artigos/nutricao_e_adubacao.html> Acessado em 10 de janeiro de 2006.

12 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA PESQUISA DA POTASSA E DO FOSFATO. *Micronutrientes na Agricultura*. Piracicaba, 1991.

13 – MORGANTE G, Patrícia. *Fixação Biológica e Assimilação de Nitrogênio*. Disponível em: <<http://www.ciagri.usp.br/~lazaropp/FisioVegGrad/MetNitro.htm#intro>> Acessado em 20 de julho de 2006.

14 – GOOGLE IMAGENS. *Nitrogenase*. Disponível em: <http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.geocities.com/Vienna/Strasse/6671/n2/fig22.gif&imgrefurl=http://www.geocities.com/Vienna/Strasse/6671/n2/nitro.html&h=334&w=252&sz=4&hl=pt-BR&start=96&tbnid=i7c9U2VesPJgSM:&tbnh=119&tbnw=90&prev=/images%3Fq%3Dnitrogenase%26start%3D80%26ndsp%3D20%26svnum%3D10%26hl%3Dpt-BR%26lr%3Dlang_pt%26sa%3DN> Acessado em: 20 de julho de 2006.

15- WIKIPEDIA, Enciclopédia Livre. *Molibdênio*. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Molibd%C3%AAnio>> Acessado em 10 de janeiro de 2006.

16 – MALAVOLTA, E. Manual de Química Agrícola: *Nutrição de Plantas e Fertilidade do Solo*. São Paulo: Agronômica Ceres LTDA, 1979. 528 p

17 – KENDUZLER, ERDAL, et al. Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 69, 835-840, 2006.

18 – PRASAD, K. et al. Solid phase extraction vis-a-vis coprecipitation of cadmium and lead from soils onto 5,7- dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS. **Talanta** 69, 938-945, 2006.

19 – FRANÇA MALTEZ, Heloísa. *Desenvolvimento de metodologia em sistema de fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama*. 2003.60 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

20 – SCACCIA, SILVEIRA; GOSZCZYNSKA BARBARA. Sequential determination of platinum, ruthenium, and molybdenum in carbon-supported Pt, PtRu, and PtMo catalysts by atomic spectrometry. **Talanta** 63. 791-796. 2004.

21 – OSÓRIO NETO, Emílio. *Espectrofotometria de Absorção Atômica*. Associação Brasileira de Metais - São Paulo - SP

22 – WICK TONJES, Jussara. *Desenvolvimento de um método de baixo custo para determinação de Pb e Cd em amostras aquosas por espectrometria de absorção atômica de chama*. 200. 56f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

23 – TRABALHO PRÁTICO N° 4 – Disponível em:
<http://www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/QA/Download/Praticas/Trab_4_Extracao_por_solventes.pdf
> Acessado em: 14 de maio de 2006.

24 – RIBANI MARCELO. et al. Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforeticos. **Química Nova**, vol.27 ,No.5, 2004.

25 – LEITE, FLÁVIO. *Validação em Análise Química*. 4.ed. São Paulo: Átomo ,2002.