

---

## **DESENVOLVIMENTO DE EXPERIMENTO VERDE COM A QUÍMICA DO MOLIBDÊNIO AZUL**

**Alba Denise de Queiroz Ferreira**

Doutora em Química pela Universidade Hebraica de Jerusalém, Docente da Faculdade de Paulínia, Instituto de Ensino Superior São Paulo– Faculdade de Paulínia (FACP).  
[alba.facp@gmail.com](mailto:alba.facp@gmail.com)

**Mariana Paolucci Almeida**

Bacharel em Química pela FACP

**Fabiana Bento Ribeiro da Silva**

Bacharel em Química pela FACP

**Tamires Fernanda Azevedo Jerônimo**

Bacharel em Química pela FACP

**Regiane Kikuchi**

Acadêmica do curso de Química da FACP

## RESUMO

Aqui são apresentados os resultados sobre o desenvolvimento de experimentos com o Microlab FastSpec para integrar competências e habilidades inerentes da química clássica (química analítica quantitativa-volumetria) e análise instrumental (avaliação crítica do potencial e limitação de instrumentos) com a química segura envolvendo a reação entre molibdato-peróxido de hidrogênio para análise espectrofotométrica na região UV distante (360 nm) do íon molibdato que procede da transformação química do fosfomolibdato azul. A comparação das curvas de calibração com o método da adição padrão e método do padrão externo possibilitou evidenciar a influência do método de preparação das amostras, a presença do efeito matriz e como este foi eliminado, e assim, melhorar o método desenvolvido para a determinação quantitativa do íon molibdato nas amostras de fosfomolibdato azul.

**Palavras-Chave:** fosfomolibdato azul, molibdênio azul, peroxomolibdato, curva analítica, método de adição padrão, método de padronização externa, espectroscopia molecular UV e UV distante, Lei de Beer, aprendizagem guiada investigativa.

---

**ABSTRACT**

Herein are presented the results on the development of experiments with the Microlab FastSpec to integrate skills and abilities inherent in classical chemistry (quantitative analytical chemistry-volumetry) and instrumental analysis (critical evaluation of instrument potential and limitation) with chemistry safe reaction involving the molybdate-hydrogen peroxide reaction for spectrophotometric analysis in the far UV region (360 nm) of the molybdate ion that comes from the chemical transformation of the blue phosphomolybdate. The comparison of the calibration curves with the standard addition method and the external standard method made it possible to show the influence of the sample preparation method, the presence of the matrix effect and how it was eliminated, thus improving the method developed for the quantitative determination of the molybdate ion in the samples of blue phosphomolybdate.

**Keywords:** blue molybdenum, peroxomolybdate, analytical curve, standard addition method, external standardization method, molecular UV and far UV spectroscopy, Beer's Law, guided inquiry learning.

## INTRODUÇÃO

A química do molibdênio é versátil devido à reduzida toxicidade de seus compostos, como os óxidos contendo Mo(VI) e Mo(V) (IMOA, 2017), dos valores baixos dos potenciais de redução (SHRIVER e ATKINS, 2003, p. 745-746), em contraste com os análogos de cromo que são substâncias cancerígenas (FERREIRA, 2002; OZDILEK, 2015).

Na química analítica clássica, o molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), é um dos reagentes para determinação de sílica ou fosfato através da formação do “molibdênio azul” (CARLSON e BANKS, 1952; CHARLES SJÖSTEN e BLOMQUIST, 1987). Os compostos de molibdênio, incluindo o do resíduo dessas análises, podem ser direcionados para a formação de compostos coloridos com diferentes estados de oxidação via adição de agentes redutores e oxidantes, enquanto a química do equilíbrio ácido-base possibilita o controle da formação de estruturas simples, até a obtenção de polioxometalatos (SYKES, 1987 e COTTON e WILKINSON, 1988). Tais fatos sugerem que essas reações reversíveis possam ser exploradas com a espectroscopia UV-VIS com o MICROLAB FS-522 e aplicadas para a recuperação do íon molibdato no final dos experimentos. No entanto, o interesse inicial foi quantificar o íon  $\text{MoO}_4^{2-}$  para prever a viabilidade dessa recuperação. Porém, na análise de amostras reais, como esta que envolve o resíduo azul, pode haver complicações devido ao efeito matriz, que é a interferência da composição geral da amostra no resultado da espécie analisada (HARRIS, 2000; BARROS et al., 2002).

No contexto da educação química, a presença do efeito matriz têm motivado vários estudos envolvendo elaborações de experimentos de análise instrumental que buscam comparar os métodos de padrão externo e de adição padrão para a construção de curvas analíticas (BRUCE e GILL, 1999; HARVEY, 2002; BARROWS, 2007; CHAN e PALMER, 2013; CONTAKES, 2015). O interesse crescente no método de adição padrão é porque este é aplicável para amostras reais, tornando os experimentos mais relevantes, o que pode vir a facilitar o processo de ensino-aprendizagem no laboratório químico (PORTER, 2002; ARNOLD, et al., 2011; RAJABZADEH, 2012).

Além disso, a prática do processo investigativo durante a graduação no curso de química, como este que é proporcionado no programa de Iniciação Científica, tem sido alvo de estudos que comprovam a sua contribuição positiva na formação nos estudantes envolvidos (VALLARINO, POLO e ESPERDY, 2001; BAUM, KRIDER e MOSS, 2006; GOODEY e TALGAR, 2016; HARSH, 2016; WALKER et al., 2016).

Com respeito à química verde, a ideia deste projeto foi contribuir com a inovação proposta por Haack e Hutchison (2016), elaborando um novo experimento de análise instrumental envolvendo o estudo de um sistema inorgânico benigno e pouco explorado em atividades didáticas. É importante destacar que, tanto a química analítica instrumental como a química inorgânica, requerem mais práticas pedagógicas com perfil verde (ANDRAOS e DICKS, 2012; TOBISZEWSKI, 2015; TORREGROSA, 2015; KOLOPAJLO, 2017).

Portanto, diante dos fatos apresentados, o foco deste trabalho é apresentar o desenvolvimento de uma atividade prática com perfil verde, partindo de uma amostra que simula o resíduo da análise de fosfato; comparar o potencial e limitações de espectrofotômetros conceitualmente diferentes; investigar as respostas dos dois instrumentos em faixas de concentração diferentes e melhorar os experimentos da análise quantitativa do  $\text{MoO}_4^{2-}$ , questionando a relevância do efeito matriz para as amostras provenientes da decomposição do fosfomolibdato azul.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Equipamentos e vidrarias**

Espectrofotômetro UV-Vis BioSpectro SP 22 e Microlab FastSpec-522 (360-880 nm), balança analítica, balões volumétricos 50, 100 e 500 ml, pipetas volumétricas de 1, 10 ml e 50 ml, pipeta graduada 10 ml, micropipeta 1000  $\mu\text{l}$ , buretas de 10 e 25 ml, béquer de 50 e 100 ml e rack com 21 tubos de ensaio de 20 ml.

## Reagentes

Solução padrão de Molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) 250 mg/L em Mo(VI), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 6 mols/L, ácido clorídrico (HCl) 6 mols/L, hidróxido de sódio (NaOH) 6 mols/L, solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 3% (comercial), ácido ascórbico P.A.,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  P.A. e água destilada.

Segurança: dentre os reagentes utilizados os únicos que apresentam maiores grau de risco durante a manipulação são: o ácido sulfúrico 6 mols/L e o hidróxido de sódio 6 ml/L que podem causar queimaduras na pele e danos severos nos olhos.

## Procedimento

Amostra simulada: O sal  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0,25224 g) foi pesado em um béquer de 50 ml. A este foram acrescentados 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 ml de HCl 6 M, uma ponta de espátula de café de vitamina C e uma ponta de espátula de fosfato de sódio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). A solução foi agitada até ser observada a formação do complexo fosfomolibdato azul. A preparação foi realizada em triplicada com os valores das massas indicados na Tabela 1, resultando nas três soluções de 100 ml contendo aproximadamente 1g/L de Mo(VI).

**Tabela 1:** Valores das massas para a preparação das soluções de fosfomolibdato azul.

Massa de $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Equivalente/1 g	Volume Final	[Mo(VI)] azul
g	g	mL	g/L
m1	0,2515	100	0,9971
m2	0,2531		1,0034
m3	0,2537		1,0058

Com uma pipeta volumétrica, 50 mL da solução de fosfomolibdato azul foram transferidos para um béquer, seguindo a adição de 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% (até ficar verde claro), levando à placa de aquecimento e mantendo sob agitação em temperatura de  $90^\circ\text{C}$  (até ficar amarela). Depois foram adicionados 15 mL de NaOH 6M e mantido o aquecimento até a solução ficar incolor. A solução foi

transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e o seu foi volume acertado com H<sub>2</sub>O destilada. As concentrações previstas para cada amostra estão indicadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Concentrações de Mo(VI), na forma de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nas soluções das amostras.

	Alíquota BV Azul	Volume Final BV incolor	[Mo (VI)] Incolor
	mL	mL	mg/L
m1	50	100	498,5350
m2			501,7050
m3			502,8950

Teste A- amostra com 30 mg/ L de Mo(VI): a solução padrão de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> contendo 300 mg/L de Mo(VI) foi preparada com a dissolução de 1,26 g do sal em H<sub>2</sub>O destilada e avolumando para 500 ml em balão volumétrico. Esta solução e os demais reagentes foram adicionados conforme descritos Tabela 3. Nesse teste o volume da amostra foi 0,6 mL em todos os tubos.

**Tabela 3:** Condições experimentais para a adição padrão- teste A.

Tubo	Vol Amostra	Vol Padrão	Vol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M	Vol H <sub>2</sub> O: 3%	Vol Água	[Mo(VI)] prevista	[Mo (VI)] prevista do Padrão	[Mo(VI)] prevista Somatória
	mL	mL	mL	mL	mL	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,60	0,00	0,50	0,50	8,40	30	0,0	30,0
2	0,60	0,25	0,50	0,50	8,15	30	7,5	37,5
3	0,60	0,50	0,50	0,50	7,90	30	15,0	45,0
4	0,60	1,00	0,50	0,50	7,40	30	30,0	60,0
5	0,60	1,50	0,50	0,50	6,90	30	45,0	75,0
6	0,60	1,75	0,50	0,50	6,65	30	52,5	82,5
7	0,60	2,00	0,50	0,50	6,40	30	60,0	90,0
Branco	0,00	0,00	0,50	0,50	9,00	0	0,0	0,0

Teste B-amostra com 10 mg/L de Mo(VI) : para amostra simulada seguiu-se o mesmo procedimento do Teste A, porém com os valores conforme Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores das massas para a preparação das soluções de fosfomolibdato azul.

	Massa de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Equivalente/1 g	Volume Final	[Mo (VI)]
	g			Azul
		g	mL	g/L
m1	0,2458	0,25224	100	0,9745
m2	0,2617			1,0375
m3	0,252			0,9991

Para resultar em 10 mg/L no tubo das análises, uma alíquota de 20 mL da solução azul foi submetida ao processo descrito do Teste A para liberar o MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em solução, resultando nas soluções conforme demonstrado na Tabela 5.

**Tabela 5:**

	Alíquota Azul	Volume Final	[Mo (VI)]
	mL	incolor	Incolor
		mL	mg/L
m1	20	100	194,8940
m2			207,5000
m3			199,8100

Inicialmente foram preparadas três soluções estoque conforme indicado na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores de massa para a preparação das concentrações das soluções estoque.

Massa	Vol. Final	[Mo (VI)] prevista	[Mo (VI)] obtida
g	mL	mg/L	mg/L
1,05	500	833,3	
1,0905		-	865,5
1,0484		-	832,1
1,0443		-	828,8

Uma alíquota de cada estoque resultou na solução padrão de 250 mg/L de Mo(VI), conforme apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7:** Volumes e concentrações das soluções das amostras.

Alíquota	Vol. Final	[Mo (VI)] prevista	[Mo (VI)] obtida
mL	mL	mg/L	mg/L
30	100	250	
		-	259,6
		-	249,6
		-	248,6

Alíquotas de 0,5 ml foram adicionadas aos tubos, juntamente com os outros reagentes, conforme demonstrado na Tabela 8.

**Tabela 8:** Condições experimentais para a adição padrão- teste B.

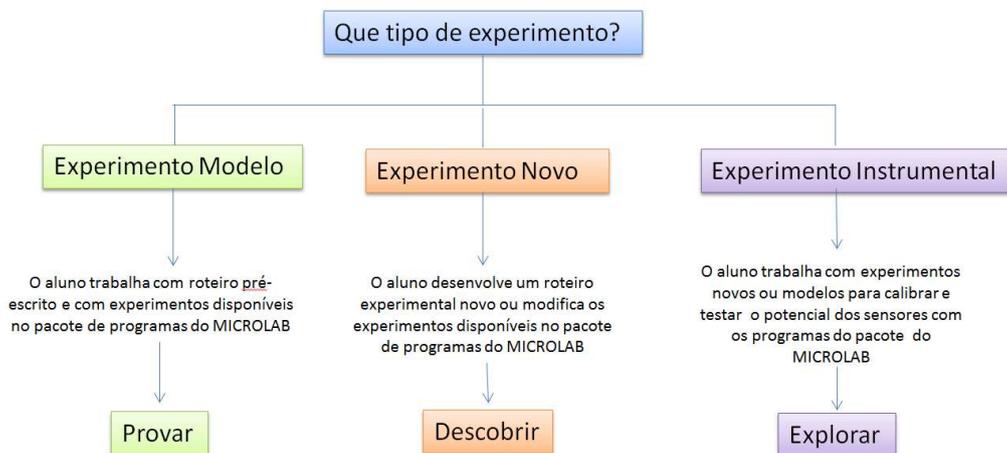
Tubo	Vol Amostra	Vol Padrão	Vol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M	Vol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%	Vol Água	[Mo (VI)] prevista da Amostra	[Mo (VI)] prevista do Padrão	[Mo (VI)] prevista Somatória
	mL	mL	mL	mL	mL	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,50	0,00	0,50	0,50	8,50	10	0,0	10,0
2	0,50	0,25	0,50	0,50	8,25	10	6,3	16,3
3	0,50	0,50	0,50	0,50	8,00	10	12,5	22,5
4	0,50	1,00	0,50	0,50	7,50	10	25,0	35,0
5	0,50	1,50	0,50	0,50	7,00	10	37,5	47,5
6	0,50	1,75	0,50	0,50	6,75	10	43,8	53,8
7	0,50	2,00	0,50	0,50	6,50	10	50,0	60,0
Branco	0,00	0,00	0,50	0,50	9,00	0	0,0	0,0

### Tratamento dos dados

Foram utilizados os recursos de estatística do Excel para a determinação das médias, da estimativa do desvio padrão absoluto (S), do desvio padrão relativo (RSD) e do intervalo de confiança (teste t- Student).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram elaborados para investigar o desempenho do instrumento MICROLAB FS-522 sendo a fonte luz um conjunto de LEDs, tendo como referência o espectrofotômetro convencional equipado com lâmpada deutério para a faixa UV. Para isso foi necessário testar a análise com os métodos do padrão externo e da adição padrão. Segundo as definições na Figura 1, as atividades investigativas aqui descritas resultaram na elaboração de um experimento instrumental de caráter exploratório. Para isto foi utilizada a abordagem investigativa guiada (BRUCK, BRETZ, TOWNS, 2008.) para desenvolver os experimentos nas atividades de iniciação científica.



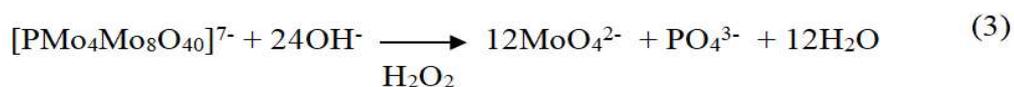
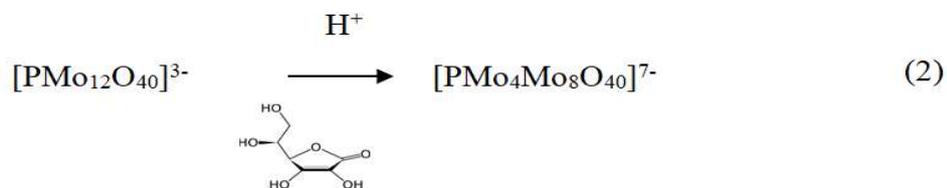
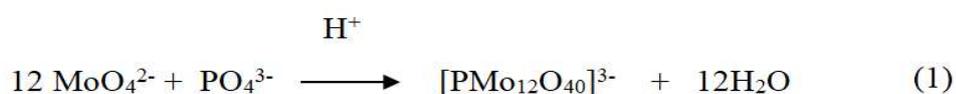
**Figura 1:** Tipos de experimentos adequados para Microlab FastSpec (Fonte: adaptado de MICROLAB, 2017).

No manual do Microlab estão descritas as medidas do Microlab FastSpec na região VIS (MICROLAB, 2017). Porém, foi identificada a oportunidade de testar a eficiência desse instrumento para a determinação quantitativa de íon  $\text{MoO}_4^{2-}$  usando o limite da região UV distante, 360 nm, ou seja, o comprimento de onda mínimo nesse instrumento. No procedimento original (TELEP e BOLTZ, 1950) a medida da concentração do peroxomolibdato é realizada em 330 nm.

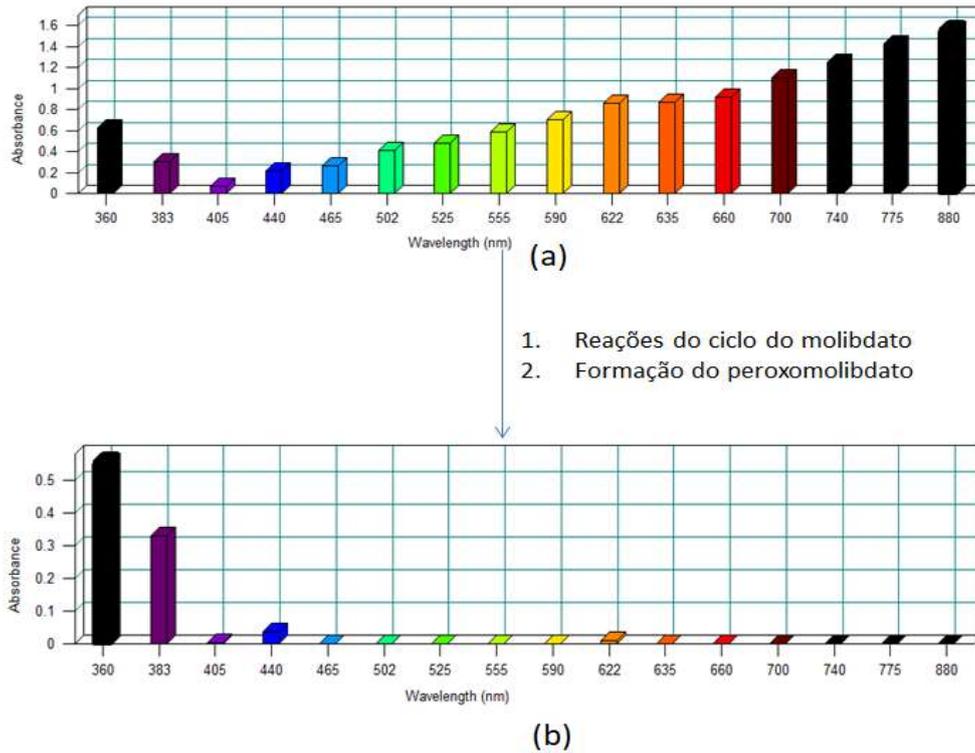
Após uma série de experimentos para estabelecer as condições da análise modificada para torná-la mais segura (BATISTA et al., 2015), um novo método foi elaborado para aplicar na quantificação do íon  $\text{MoO}_4^{2-}$  resultante de uma sequência de reações que fazem parte da formação e decomposição do fosfomolibdato azul.

No desenvolvimento do procedimento para esta análise, as novas questões que ajudaram a guiar os experimentos foram: Qual é o efeito da concentração nos dois instrumentos? O efeito matriz é relevante para a amostra do  $\text{MoO}_4^{2-}$  resultante da reação do fosfomolibdato azul com base forte e na presença dos subprodutos das reações com ácido ascórbico e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

A química aquosa do molibdênio, no estado de oxidação VI, apresenta uma rica variedade de espécies dependendo do pH (SYKES, 1987). A formação do fosfomolibdato ocorre em meio fortemente ácido e a estrutura do polioxomolibdato azul, que pode ser quebrada em meio básico, conforme representado nas reações (1) e (3). A reação de oxirredução com o ácido ascórbico (2) resulta no complexo de valência mista- 4 íons Mo(V) e 8 íons Mo(VI)- cuja transição do elétron no orbital  $d^1$  do Mo(V) para o orbital  $d^0$  do Mo(VI) é a responsável pela coloração intensa típica desse complexo (MÜLLER, e SERAIN, 2000; SHRIVER e ATKINS, 2003, p. 330).



Os espectros da Figura 2 são dos produtos das reações (2) e (3), ou seja, das soluções azul e da solução incolor de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , mas está na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para fornecer o peroxomolibdato que é observado no sinal em 360 nm.



**Figura 2:** Espectros do (a) molibdênio azul e (b) peroxomolibdato.

A cinética observada para essas reações da preparação da amostra, com os íons de Mo em solução aquosa, é favorável para a execução de procedimentos curtos. Amostras simuladas (de concentração conhecida) foram utilizadas para verificar o desempenho dos instrumentos com os dois modos de calibração.

Quando as amostras foram preparadas conforme o teste A (Quadro 1a), o efeito matriz foi evidenciado pelo fato de as curvas da adição padrão e do padrão externo não serem paralelas (Figura 3). Os dados no Quadro 1b indicam valores de absorbância para as soluções do método de adição-padrão contendo a amostra simulada com 30 mg/L de Mo(VI). Por este método, a concentração da amostra é obtida via extrapolação. É possível observar que para o teste A, conforme indicado na Figura 3, o desvio da exatidão para a concentração esperada foi considerável, mesmo incluindo só a faixa linear da curva analítica. Portanto, a nova questão a ser respondida foi “o que resultaria se as concentrações do padrão e da amostra simulada fossem reduzidas, respectivamente, de 300 mg/L para 250 mg/L e de 30 mg/L para 10 mg/L?”

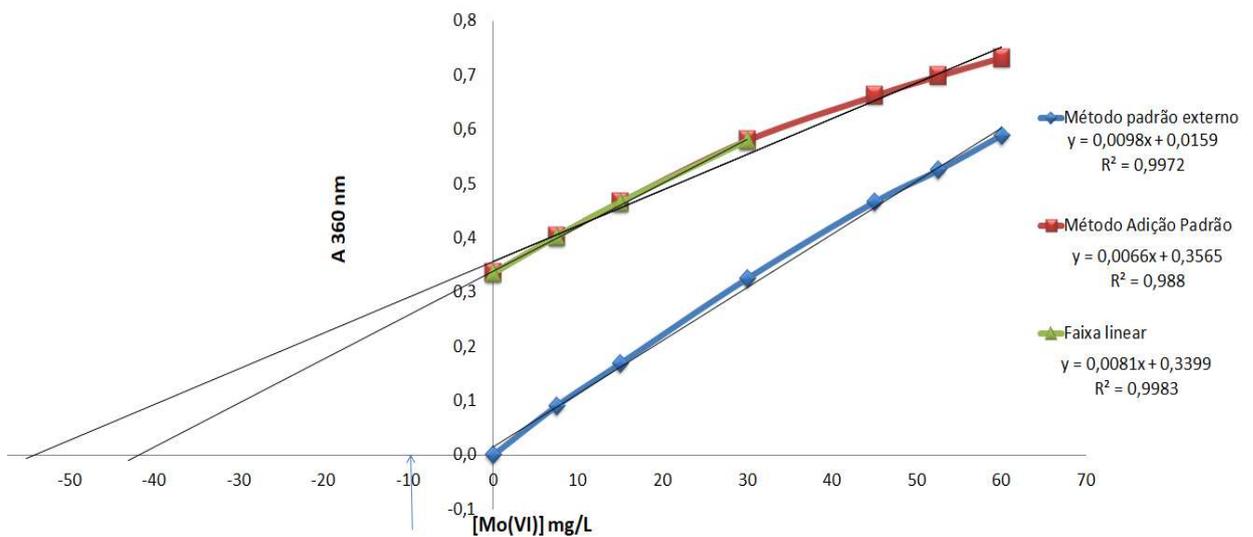
Tubo	Vol Amostra	Vol Padrão	Vol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M	Vol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%	Vol H <sub>2</sub> O	[Mo(VI)] prevista	[Mo (VI)] prevista	[Mo(VI)] prevista
	mL	mL	mL	mL	mL	mg/L	do Padrão	Total
1	0,60	0,00	0,50	0,50	8,40	30	0,0	30,0
2	0,60	0,25	0,50	0,50	8,15	30	7,5	37,5
3	0,60	0,50	0,50	0,50	7,90	30	15,0	45,0
4	0,60	1,00	0,50	0,50	7,40	30	30,0	60,0
5	0,60	1,50	0,50	0,50	6,90	30	45,0	75,0
6	0,60	1,75	0,50	0,50	6,65	30	52,5	82,5
7	0,60	2,00	0,50	0,50	6,40	30	60,0	90,0
Branco	0,00	0,00	0,50	0,50	9,00	0	0,0	0,0

(a)

Tubo	[Mo <sup>6+</sup> ] <sub>Padrão</sub>	1	1novo	1' novo	Média 1	2	2'	Média 2	3	3'	Media 3	Média 1-3
1	0,0	0,3227	0,3149	0,3267	<b>0,3247</b>	0,3343	0,3433	<b>0,3388</b>	0,3336	0,3527	<b>0,3432</b>	0,3356
2	7,5	0,389	0,3997	0,3977	<b>0,3934</b>	0,4058	0,4106	<b>0,4082</b>	0,4085	0,4088	<b>0,4087</b>	0,4034
3	15,0	0,452	0,4729	0,4582	<b>0,4551</b>	0,4779	0,4667	<b>0,4723</b>	0,4778	0,4648	<b>0,4713</b>	0,4662
4	30,0	0,5634	0,572	0,5882	<b>0,5758</b>	0,5852	0,5838	<b>0,5845</b>	0,5817	0,5791	<b>0,5804</b>	0,5802
5	45,0	0,6497	0,6679	0,6702	<b>0,6600</b>	0,6621	0,6548	<b>0,6585</b>	0,6653	0,669	<b>0,6672</b>	0,6619
6	52,5	0,6874	0,7036	0,7106	<b>0,6990</b>	0,6952	0,6924	<b>0,6938</b>	0,7016	0,7046	<b>0,7031</b>	0,6986
7	60,0	0,7234	0,7288	0,7399	<b>0,7317</b>	0,7296	0,7306	<b>0,7301</b>	0,7353	0,7343	<b>0,7348</b>	0,7322

(b)

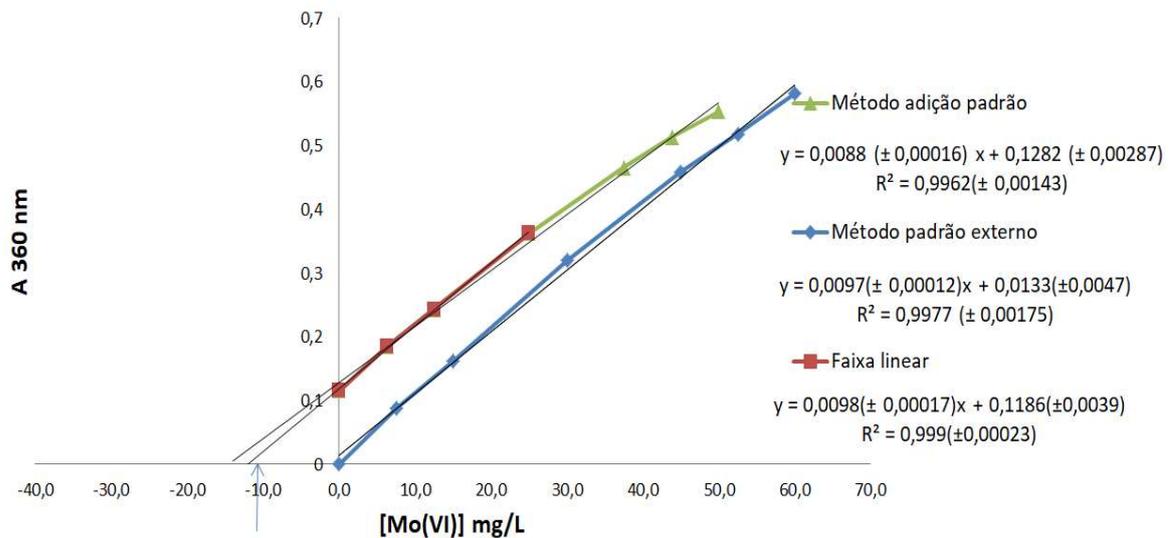
**Quadro 1-** Exemplo de planilhas do teste A com o método de adição padrão para facilitar a coleta (a) e análise dos dados (b).



**Figura 3:** Comparação das curvas analíticas (absorbância x concentração do padrão) com os métodos de adição padrão (teste A) e padrão externo com o instrumento Microlab FastSpec.

No teste B, tanto a concentração do padrão (Tabela 2) como da mostra simulada (10 mg/L) foram reduzidas, e isto permitiu contornar o aparente efeito matriz,

pois as curvas dos dois métodos de calibração se apresentaram paralelas ou com valores de coeficiente angular próximos (Figura 4).

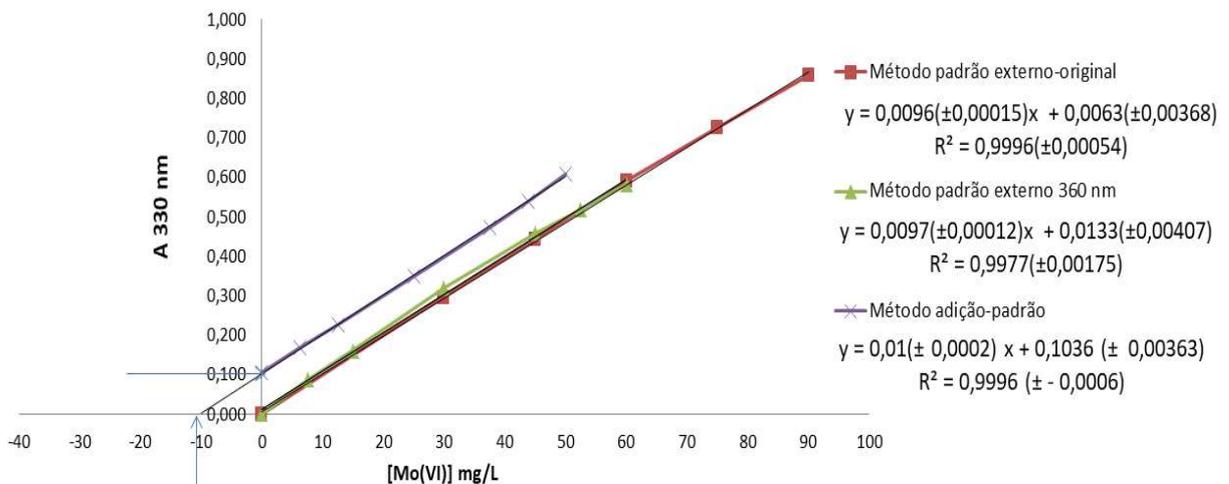


**Figura 4:** Comparação das curvas analíticas com os métodos de adição padrão (teste B) e padrão externo com o instrumento Microlab FastSpec.

No entanto, segundo a extrapolação na Figura 4, a concentração experimental ainda ficou distante do valor esperado. Assim sendo, foi necessário confirmar esses resultados com o instrumento que faz a leitura em 330 nm. Os dados da Tabela 9, na nova faixa de concentração e coletados nos dois instrumentos, indicam que além da maior sensibilidade do instrumento que opera em 360 nm, não há diferenças significativas entre os dois nessas condições.

**Tabela 9:** Dados para construção da curva analítica com o método de adição padrão (teste B).

Tubos	[Mo <sup>6+</sup> ] <sub>Padrão</sub>	Microlab FastSpec A360 nm (n=9)	RSD (%)	Bioespectro A330 nm (n =9)	RSD (%)
1	0,0	0,115	5,49	0,105	5,52
2	6,3	0,184	2,16	0,170	1,71
3	12,5	0,243	1,66	0,226	2,29
4	25,0	0,362	0,97	0,350	1,97
5	37,5	0,465	1,25	0,474	1,29
6	43,8	0,513	1,67	0,540	1,06
7	50,0	0,553	0,92	0,609	2,30



**Figura 5:** Comparação das curvas analíticas com os métodos de adição padrão (teste B) e padrão externo com o instrumento Bioespectro (330 nm) e Microlab FastSpec (360 nm).

É pertinente observar que a extrapolação da curva analítica medida em 330 nm forneceu a concentração de 10 mg/L (Figura 5), o que está dentro do esperado. Ademais, este teste confirmou que o efeito matriz não é importante para esta amostra, pois os valores de coeficiente angular para os dois métodos são muito próximos. A curva analítica do “método do padrão externo original” está com uma

faixa de concentração mais ampla, pois o Bioespectro é menos sensível que o Microlab FastSpec para concentrações de Mo(VI) acima de 60 mg/L (BATISTA et al., 2015). Esta curva, e a do padrão externo para o Microlab em 360 nm, foram úteis para a comparação da eficiência dos instrumentos e dos métodos de calibração para esta análise. Os resultados estão resumidos na Tabela 10, porém, é necessário destacar que para calcular as concentrações com as equações das retas da padronização externa, os valores de absorbância são os que foram observados para os tubos 1, sem o padrão, mas só com a amostra simulada, 30 mg/L (teste A) e 10 mg/L (teste B). Isto é, são os valores de y quando  $x = 0$ , conforme indicado nas Figuras 4 e 5. Com respeito ao teste B, incluindo todos os dados da curva analítica, a concentração resultante foi 14,59 mg/L  $\pm 0,42$ . Por outro lado, limitando a curva à faixa linear (Figura 4), a concentração obtida foi 12,07 mg/L  $\pm 0,47$ , indicando ainda um desvio positivo no instrumento operando em 360 nm para o método adição padrão, mesmo com um bom coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,999 \pm 0,00023$ ).

**Tabela 10:** Concentrações de Mo(VI) obtidas com os diferentes métodos de calibração incluindo o intervalo de confiança ( $\pm$ ) de 95% e o erro relativo (%). Bioespectro (330 nm) e Microlab FastSpec (360 nm).

<b>[Mo(VI)] mg/L obtida</b>				
PADRÃO EXTERNO			ADIÇÃO PADRÃO	
$x = [\text{amostra}] = \frac{y-b}{a}$			Quando $y = 0$ , $x = - [\text{amostra}] \frac{(V_{\text{amostra}})}{(V_{\text{final}})}$	
<b>Teste A</b>		<b>Teste B</b>		
360 nm	330 nm	360 nm	330 nm	360 nm
$32,92 \pm 1,21$	$10,41 \pm 0,47$	$10,47 \pm 0,50$	$10,56 \pm 0,44$	$12,07 \pm 0,47$
(9,7%)	(4,1%)	(4,7%)	(5,6 %)	(20,7%)

$y =$  absorbância,  $b =$  intersecção,  $a =$  coeficiente angular.

Tendo como referência as informações da Tabela 10, fica claro que o efeito matriz não é relevante para este sistema, visto que o menor erro relativo foi observado para o método de padronização externa com concentrações mais diluídas (teste B). Com respeito aos instrumentos, o Bioespectro (330 nm) apresentou melhor desempenho para o método de adição padrão, porém, este método não é uma exigência para amostra sem efeito matriz, sendo que o Microlab FastSpec (360 nm) foi eficiente tão quanto o Bioespectro para o método com padrão externo.

Tais resultados encorajam a elaboração de novos experimentos com as amostras reais (de concentração desconhecida) que são geradas nas análises quantitativas de fosfato ou sílica. Nesses casos, se necessário for, as soluções das amostras deverão ser diluídas para ficarem adequadas à faixa linear de trabalho encontrada nesse estudo. Outro parâmetro que merece ser investigado é a influência da formulação da  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) comercial sobre esses resultados com as amostras reais, pois foi observado um pequeno desvio positivo em 360 nm com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico). Esses fatos requerem uma análise mais detalhada com auxílio de parâmetros estatísticos.

Durante o desenvolvimento do experimento aqui descrito foi observado, além da oportunidade de ilustrar a volumetria clássica com um novo sistema químico, os elementos adequados para a abordagem investigativa guiada (BRUCK, BRETZ, TOWNS, 2008). Os novos testes foram gerados com base em questionamentos e respondidos somente depois das análises dos dados experimentais. E as novas medidas trouxeram ideias para a melhoria do procedimento experimental. Este engajamento científico no laboratório é uma estratégia pedagógica reconhecida para facilitar a aprendizagem de habilidades da química, tais como o pensamento científico e o design de experimentos (WALKER, J. P. et al., 2016; GOODEY, N. M.; TALGAR, C. P., 2016).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A química versátil e segura do fosfomolibdato azul foi adequada para fornecer as amostras simuladas (de 30 mg/L e 10 mg/L) contendo o íon  $\text{MoO}_4^{2-}$  proveniente de um ciclo de reações rápidas que incluem a formação do polioxometalato azul em meio ácido e a sua decomposição em meio básico.

O aspecto verde do experimento desenvolvido está relacionado com a química em solução aquosa com espécies de Mo(VI) que são de baixa toxicidade, em relação aos análogos de Cr(VI) que são cancerígenos, e devido a possibilidade de melhorar o experimento reduzindo os volumes das soluções para a análise.

A medida em 330 nm, com o instrumento Biopespectro equipado com lâmpada de deutério para faixa UV, foi a mais adequada para a construção da curva analítica com o método de adição padrão. O Microlab FastSpec, que trabalha com LEDs nas faixas de 360 nm a 880 nm, tem como limitação para esta análise em 360 nm, as concentrações acima de 60 mg/L. No entanto, com o ajuste das concentrações para valores menores do que 60 mg/L, os resultados obtidos apontam para o potencial desse instrumento para análise quantitativa do peroxomolibdato via padronização externa. A resposta para o questionamento sobre a interferência do efeito matriz, nesta amostra resultante dos ciclos de

reações com o molibdato, foi obtida com análise dos dados dos testes A e B. No teste A foi observado um possível efeito matriz, mas com a melhoria do experimento, ficou esclarecido que os valores do coeficiente angular para as curvas analíticas do método de adição padrão e do método de padronização externa são muito próximas, ou seja, não há efeito matriz para esta análise. Para as futuras etapas, o experimento aqui apresentado poderá ser aplicado no estudo de amostras reais provenientes dos resíduos das análises de fosfato ou sílica. Os dados discutidos sugerem que será interessante investigar, no instrumento mais sensível (Microlab FastSpec), o efeito da composição da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) comercial.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores Genivaldo dos Santos e Michelle Quaiatti de Oliveira, por todo suporte fornecido à parte técnica nos laboratórios. À Coordenação do curso de Química, pelo apoio para a realização deste projeto. À Coordenação do Programa de Iniciação Científica e à Direção da Faculdade de Paulínia, pelo incentivo e suporte a este Programa.

---

**REFERÊNCIAS**

ANDRAOS, J.; DICKS, A. P. Green chemistry teaching in higher education: a review of effective practices. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 13, n. 2, p. 69-79, 2012.

ARNOLD, R. J. et al. Overcoming matrix effects in a complex sample: analysis of multiple elements in multivitamins by atomic absorption spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 4, p. 484-487, 2011.

BARROS NETO, B. et al. Recomendações para calibração em química analítica: parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856-865, 2002.

BARROWS, R. D. Quantitative comparison of three standardization methods using a one-way ANOVA for multiple mean comparisons. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 5, p. 839, 2007.

BATISTA, D.; CARNEVAL, R. ; GONCALVES, C. P. ; RIBEIRO, F. B.; FERREIRA, A. D. Q. Determinação do molibdato com peróxido de hidrogênio: um experimento sugestivo com perfil verde para aprendizado por descoberta. **Revista Eletrônica FACP, reFACP**, v. 3, p. 78-93, 2015.

BAUM, M. M.; KRIDER, E. S.; MOSS, J. A. Accessible research experiences: a new paradigm for in-lab chemical education. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 12, p. 1784, 2006

BRUCE, G. R.; GILL, P. S. Estimates of precision in a standard additions analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 6, p. 805, 1999.

BRUCK, L. B.; BRETZ, S. L.; TOWNS, M. H. Characterizing the level of inquiry in the undergraduate laboratory. **Journal of College Science Teaching**, v. 38, n. 1, p. 52, 2008.

CAMPBELL, N. J. et al.; Studies on transition metal peroxo complexes. Part 8. The nature of peroxomolybdates and peroxotungstates in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 5, n. 6, p. 1203-1208, 1989.

CARLSON, A. B.; BANKS, C V. Spectrophotometric determination of silicon. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 472-477, 1952.

CHAN, J. C.; PALMER, P. T. Determination of calcium in powdered milk via X-ray fluorescence using external standard and standard addition based methods. **Journal of Chemical Education**, v. 90, n. 9, p. 1218-1221, 2013.

CONTAKES, S. M. Misconduct at the lab? A performance task case study for teaching data analysis and critical thinking. **Journal of Chemical Education**, v. 93, n. 2, p. 314-317, 2015.

FERREIRA, A. D. Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. **Quimica Nova**, v. 25, n. 4, p. 572-578, 2002.

GOODEY, N. M.; TALGAR, C. P. Guided inquiry in a biochemistry laboratory course improves experimental design ability. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 17, n. 4, p. 1127-1144, 2016.

HAACK, J. A.; HUTCHISON, J. E. Green Chemistry Education: 25 Years of Progress and 25 Years Ahead. **ACS Publications**, v. 4, n. 11, p. 5889–5896, 2016.

HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis**, New York: W. W. Freeman and Company, 7<sup>th</sup> Ed, 2007, p. 87-91.

HARSH, J. A. Designing performance-based measures to assess the scientific thinking skills of chemistry undergraduate researchers. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 17, n. 4, p. 808-817, 2016.

HARVEY, D. T. External standards or standard addition? Selecting and validating a method of standardization. **Journal of Chemical Education**, v. 79, n. 5, p. 613, 2002.

IMOA. International Molybdenum Association. Experimental Studies of Molybdenum Physiology and Toxicology. Disponível em: <[http://www.imoa.info/HSE/environmental\\_data/experimental\\_studies.php](http://www.imoa.info/HSE/environmental_data/experimental_studies.php)>. Acesso em: 14 nov. 2017.

KOLOPAJLO, Larry. Green chemistry pedagogy. In: BENVENUTO, Mark Anthony (Ed.). **Sustainable Green Chemistry**. Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017, p 67-89.

MICROLAB 2017. **Computer-based data acquisition tools and software for chemistry**. Disponível em: <[http://microlabinfo.com/wp-content/uploads/2017/05/MicroLab-Catalog-4.25.17\\_WEB-2.pdf](http://microlabinfo.com/wp-content/uploads/2017/05/MicroLab-Catalog-4.25.17_WEB-2.pdf)>. Acesso em: 14 nov. 2017.

MÜLLER, A.; SERAIN, C. Soluble molybdenum blues “des Pudels Kern”. **Accounts of chemical research**, v. 33, n. 1, p. 2-10, 2000.

OZDILEK, Z. Teaching the properties of chromium's oxidation states with a case study method. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 16, n. 1, p. 39-52, 2015.

PÉREZ, R. L.; ESCANDAR, G. M. Experimental and chemometric strategies for the development of Green Analytical Chemistry (GAC) spectroscopic methods for the determination of organic pollutants in natural waters. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 4, p. 1-12, 2016

PORTER, V. J. et al. Elemental analysis of wisdom teeth by atomic spectroscopy using standard additions. an undergraduate instrumental analysis laboratory exercise. **Journal of Chemical Education**, v. 79, n. 9, p. 1114, 2002.

RAJABZADEH, M. Determination of unknown concentrations of sodium acetate using the method of standard addition and proton NMR: an experiment for the undergraduate analytical chemistry laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 11, p. 1454-1457, 2012.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, n.5, p 771 – 780, 2004.

SEIFTER, S.; NOVIC, B. Colorimetric determination of molybdate with catechol. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 188-189, 1951.

SHRIVER, Duward. F.; ATKINS, Peter. W. **Química Inorgânica**. Tradução: Roberto de Barros Faria, 3ª. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003, p. 329.

Ibidem, p. 745-746.

SJÖSTEN, A.; BLOMQUIST, S. Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water. **Water research**, v. 31, n. 7, p. 1818-1823, 1997.

TELEP, G.; BOLTZ, D. F. Ultraviolet spectrophotometric determination of molybdenum. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 22, n. 8, p.1030-1931, 1950.

TRUDELL, L. A.; BOLTZ, D. F. Indirect ultraviolet spectrophotometric determination of silicon by peroxy molybdic acid method. **Analytical Letters**, v. 3, n. 9, p. 465-473, 1970.

TOBISZEWSKI, M., MARC, M., GATUSZKA, A., NAMIESNIK, J. Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry. **Molecules**, v.20, n.6, p. 10928-10946, 2015

TORREGROSA, M. R. et al. Diseño de experimentación en química inorgánica sostenible. 2015. XIII JORNADAS DE REDES DE INVESTIGACIÓN EN DOCENCIA UNIVERSITARIA. **Nuevas estrategias organizativas y metodológicas en la formación universitaria para responder a la necesidad de adaptación y cambio**. Disponível em: <  
<http://hdl.handle.net/10045/49186>> Acesso em: 14 nov. 2017.

VALLARINO, L. M.; POLO, D. L.; ESPERDY, K. Development of a research-oriented inorganic chemistry laboratory course. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 2, p. 228, 2001.

SYKES, A. G. Molybdenum: the element and aqueous solution chemistry. In: WILKINSON, G.; GILLARD, R.D.; MCCLEVERTY, J.A (Ed.). **Comprehensive coordination chemistry. The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds V.3. Main group and early transition elements** v.7, ed. Pergamon Press, p. 1229-1264, United Kingdom, 1987, p. 1399.

WALKER, J. P. et al. Using the laboratory to engage all students in science practices. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 17, n. 4, p. 1098-1113, 2016.

