

## **APERFEIÇOAMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO DISPONÍVEL EM SOLO E FERTILIZANTE ORGÂNICO**

### **IMPROVEMENT OF ANALYTICAL PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF AVAILABLE MOLIBDENIUM IN SOIL AND ORGANIC FERTILIZER**

Maria Leopoldina Keller do Canto<sup>1</sup> Ayrton Figueiredo Martins<sup>2</sup>

#### **RESUMO**

Com o objetivo de desenvolver metodologia analítica para a determinação de molibdênio (fração disponível), em amostras de solo e de fertilizante orgânico, aperfeiçoou-se procedimento que utiliza solução de acetato de amônio 1,0 mol.L<sup>-1</sup> como meio extrator, pH 6,5 a 7,0, agitação por 7 horas e medida por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS, temperatura de atomização de 2650 °C, limite de detecção de 2,0 ng Mo. mL<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** Solo, fertilizante orgânico, molibdênio.

#### **SUMMARY**

Aiming to develop analytical methodology for the determination of available molybdenum in soil and organic fertilizer, it was improved a procedure using a 1.0 mol. L<sup>-1</sup> ammonium acetate extraction solution, pH 6.5-7.0, shaking for 7 hours, and signal measurement by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS, 2650 °C atomization temperature; detection limit of 2.0 ng Mo.mL<sup>-1</sup>).

**Key Words:** Soil, organic fertilizer, available molybdenum.

#### **INTRODUÇÃO**

As indústrias de celulose e papel geram quantidades consideráveis de resíduos sólidos, especialmente, daqueles provenientes da estação de tratamento de efluentes. Com a finalidade de mitigar impactos ambientais, o lodo residual gerado nesta etapa pode ser compostado e utilizado

---

1. Licenciada em Química, Mestre em Engenharia Florestal. UFSM. 97.119-900. Santa Maria. RS.

2. Químico Industrial e Licenciado em Química, Dr., Prof. Titular do Departamento de Química. UFSM. 97.119-900. Santa Maria. RS.

como fertilizante orgânico. Um requisito indispensável, para tanto, é a disponibilidade de adequada informação sobre a composição química do solo e do próprio fertilizante. No presente trabalho, é investigada metodologia analítica, para a conveniente extração de molibdênio disponível, elemento químico essencial para o crescimento normal dos vegetais, e sua posterior determinação por GFAAS.

A disponibilidade de molibdênio em solos varia de 0,01 e 0,70 mg kg<sup>-1</sup> (ROWBOTTOM, 1991). Quando aplicado ao solo em doses excessivas, este microelemento pode ser causa de toxicidade, uma vez que 10 mg de Mo kg<sup>-1</sup> de matéria seca vegetal pode gerar molibdenose em ruminantes (SMITH et al., 1987).

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) tem sido um dos métodos analíticos mais indicados, na literatura, para a determinação de molibdênio em amostras de solo (YÁGODIN, 1982; TISDALE et al., 1985; HOENING et al., 1986; SACHALSCHA et al., 1987). Esta técnica é recomendada, especialmente, pela elevada sensibilidade, baixo limite de detecção e alta qualidade analítica (BAUCELLS et al., 1985). Uma das desvantagens de maior relevância na determinação de molibdênio em forno de grafite, entretanto, é o fato de necessitar-se de uma elevada temperatura de atomização, relativamente, o que, via de regra, costuma gerar um maior desgaste e consumo de tubos de grafite.

A determinação da concentração de (ácidosuprapuros), e, a água, destilada/ desionizada (condutividade < 5 µS.cm<sup>-1</sup>). Para levantar a curva analítica foram feitas diluições a partir de uma solução de molibdato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub> .4 H<sub>2</sub>O] contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Mo em hidróxido de amônio 1% (NH<sub>4</sub>.OH) (ROWBOTTOM, 1991; SACHALSCHA et al., 1987).

## **MATERIAL E MÉTODO**

### **Coleta das amostras**

As amostras de solo (até 20 cm de profundidade) foram coletadas em bancadas instaladas na Casa de Vegetação do Departamento de Fitotecnia da UFSM. As amostras de fertilizante orgânico, na empresa Vida Produtos Biológicos, Guaíba, RS - em épocas diferentes, visando melhor representatividade analítica na expressão da concentração de Mo disponível.

O solo em estudo pertence à Unidade de mapeamento Santa Maria, classificado como Podzólico Acinzentado, com textura franca (BRASIL, 1973; LEMOS DE SANTOS e SANTOS, 1984).

### **Preparação das amostras**

As amostras de solo e de fertilizante orgânico, após a coleta, permaneceram no laboratório por 48 horas, à temperatura ambiente, sendo então levadas à estufa, por duas horas, a 60 °C. Para a tamisação das referidas amostras secas, empregou-se um agitador Bertel modelo 378, provido de tamises de 10 e 80 mesh. O material remanescente na peneira de 10 mesh foi desprezado e, o retido

na de 80 mesh, foi triturado em gral de ágata, e levado, novamente, ao agitador, para completa tamisação (TEDESCO et al., 1985).

### Extração do molibdênio disponível

Foram pesados 6,3 g de amostra (de solo e de fertilizante orgânico, respectivamente), transferindo-se para frasco de vidro de 150 mL com 100 mL de acetato de amônio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , deixando-se sob agitação magnética por sete e quinze horas, respectivamente, em pH de 6,5 a 7,0. Logo após, as soluções resultantes foram filtradas com papel filtro faixa azul (Selecta n° 589).

### Determinação da concentração de Molibdênio

#### Equipamento

Na determinação da concentração de molibdênio em extratos das amostras de solo e de fertilizante orgânico utilizou-se espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 3030, com corretor de fundo de arco de deutério, acoplado a forno de grafite HGA-400, amostrador automático AS-40 e impressora Anadex PR-100.

Para as determinações analíticas empregou-se tubo de grafite recoberto piroliticamente, sem plataforma de L'vov (BENZO et al., 1993). Utilizou-se argônio (pureza mínima de 99,9%, White Martins), como gás de proteção do forno de grafite, com fluxo normal de  $300 \text{ mL min}^{-1}$  e fluxo interno, no momento da atomização, de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . A absorvância foi medida em 313,3 nm, usando-se lâmpada de cátodo oco e resolução do monocromador de 0,7 nm, conforme PERKIN-ELMER, 1982. As condições utilizadas no HGA-400, encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1: Condições utilizadas no HGA-400 para a determinação de molibdênio.

ETAPA	TEMPERATURA (°C)	$t_r$ (s)	$t_p$ (s)
1	90	2	10
2	130	15	10
3	600	15	10
4	1800	15	10
5*	2650	0	7
6	2650	1	5
7	20	2	15

Onde:  $t_r$  = tempo de aquecimento entre dois valores de temperatura;  $t_p$  = tempo de permanência na temperatura determinada; \* = etapa da atomização e de redução do fluxo interno de gás.

Na determinação de molibdênio por GFAAS foram desconsideradas duas condições recomendadas pelo conceito STPF - Stabilized Temperature Platform Furnace, uma vez que pouco contribuíam para a qualidade do sinal analítico resultante: o uso de plataforma de L'vov e interrupção do fluxo de gás de proteção, na etapa de atomização.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A média dos resultados da determinação da concentração de Mo disponível nas amostras de solo (Tabela 2) foi de  $0,19 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,00$ , valores semelhantes aqueles encontrados em solos férteis (faixa de 0,1 a  $0,3 \mu\text{g Mo g}^{-1}$ ; MORTEVEDT et al., 1972). O limite de detecção foi calculado em  $2,0 \text{ ng Mo mL}^{-1}$  ( $3\sigma$ ;  $n = 10$ ; IUPAC, 1978).

TABELA 2: Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de solos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

AMOSTRAS	COCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g Mo g}^{-1}$ )	
	Tempo de Agitação (h)	
	7	15
solo*	$0,19 \pm 0,00$	$0,19 \pm 0,00$
solo + uréia**	$0,36 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
solo + fertilizante orgânico**	$0,15 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$

$n = 2$  (número de repetições) ; \* antes e \*\* depois do cultivo.

Os resultados obtidos permitem concluir, ainda, que a concentração média de molibdênio disponível encontrada nas amostras de solo coletadas em bancadas instaladas na Casa de Vegetação do Departamento de Fitotecnia da UFSM, encontra-se dentro da faixa reportada pela literatura, para este micronutriente, em solos do estado do Rio Grande do Sul, conforme TEDESCO et al., (1985).

Os resultados para o fertilizante orgânico encontram-se na Tabela 3. Para fins de comparação, foram utilizados dois tempos de agitação, uma vez que a literatura consultada (ROWBOTTOM, 1991; BAUCCELLS et al., 1985) refere-se a tempos de agitação magnética de até dezesseis horas, para o extrator acetato de amônio.

TABELA 3: Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de fertilizante orgânico ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Amostras	Tempo de agitação (h)	
	7	15
fert. orgânico 1	$0,50 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$
fert. orgânico 2	$0,53 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,02$
fert. orgânico 3	$0,50 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,05$

Onde: fert. = fertilizante;  $n = 4$  (número de repetições).

O fertilizante orgânico analisado apresenta, em média, uma concentração apreciável de molibdênio disponível, podendo ser aplicado a solos com deficiência neste micronutriente. Os níveis de disponibilidade de molibdênio neste fertilizante, entretanto, são insuficientes para gerar qualquer risco de toxicidade, tanto para plantas como para animais.

Foram feitos testes de recuperação do analito com vistas à comprovação do desempenho analítico dos procedimentos investigados, obtendo-se índice de 80 % para o período de sete horas de agitação magnética e, de 95%, para um período de quinze horas.

## CONCLUSÃO

Com a solução extratora acetato de amônio  $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$  foi possível obter-se uma boa sensibilidade, relativamente, para a posterior determinação de molibdênio disponível por GFAAS ( $m_0 = 26,2 \text{ pg de Mo}$ ), permitindo ademais o emprego de temperaturas de pirólise de  $1800^\circ\text{C}$  e, de atomização, de  $2650^\circ\text{C}$ . Com estas especificações, os tubos de grafite com recobrimento pirolítico suportaram a severidade das condições adotadas na determinação de molibdênio, o suficiente, para realizar cerca de 40 determinações por tubo.

Tendo sido comprovado, também, que não há diferença apreciável entre os resultados obtidos com diferentes tempos de agitação (7 e 15 horas), na etapa de extração, pode-se recomendar o uso do acetato de amônio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como solução extratora de molibdênio disponível em amostras de solo e de fertilizante orgânico, em rotina de laboratórios dedicados a este tipo análise.

## LITERATURA CONSULTADA

- BAUCELLS, M.; LACORT, G.; ROURA, M. Determination of cadmium and molybdenum in soil extracts by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma spectrometry. Analyst, v. 110, p. 1423-1429. 1985.
- BENZO, Z.; ARAUJO, P.; SIERRA ALTA, A.; RUETTE, F. Experimental and theoretical studies of the factors that influence the determination of molybdenum by electrothermal atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem. v. 65, p. 1107-1113. 1993.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife: 1973. 43 p. Boletim Técnico, 30.
- HOENING, M., ELSEN, Y., CAUTER, R. Factors influencing the determination of molybdenum in plants samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. v. 58. 1986.
- IUPAC, Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis Nomenclature, Symbols, Units and Their Use in Spectrochemical Analysis-II. Spectrochim. Acta, v. 33, p. 241-245. 1978.
- LEMONS DE SANTOS, R. C., SANTOS, R. D. Manual de Descrição de Coleta de Solos. Campinas: SBCS/SNLCS, 1984. 46 p.
- MORTEVEDT, J. J., GIORDANIC, P. M., LINDSAY, W. L. Micronutrients in agriculture. Soil Science Society of America, In: Madison Wisconsin USA, 1972.

- PERKIN-ELMER, Analytical methods for atomic absorption Spectrophotometry. Norwalk. 1982.
- ROWBOTTOM, 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. of Anal. At. Spectrom. v. 6. p. 123-127, 1991.
- SACHALSCHA, E. B., MORALES, M., PRATT, P. F. Lead and molybdenum in soils and forage near an atmospheric source. J. Environ. Qual. v. 16, n. 4, p. 313-315. 1987.
- SMITH, C., BROWN, K. W., DEUEL, L. E. Plant availability and uptake of molybdenum as influenced by soil type and competing ions. J. Environ. Qual., v. 16, n. 4, p. 377-382. 1987.
- TEDESCO, M. J., VOLKWEISS, S. J., BOHEN, H. Análises de solo, plantas e outros materiais. UFRGS: Faculdade de Agronomia, Boletim Técnico n. 5, RS, 1985.
- TISDALE, S. L., NELSON, W. L., BEATON, J. D. Soil fertility and fertilizers. New York: Macmillan Publishing Company, 4 ed, p. 378-382. 1985.
- YÁGODIN, B. A. Agroquímica I. URSS: Editorial Mir, 1982.