

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico no Brasil evidencia que a produção agrícola poderá ter sérios problemas se não houver investimento na pesquisa, acerca da conservação e fertilidade do solo. No estado do Rio Grande do Sul o cultivo ocorre em solos que apresentavam, originalmente boas condições físicas e químicas. Com a produção agrícola continuada e, principalmente, com a erosão, o solo das lavouras, hoje, mostra claramente a necessidade de correção da fertilidade (Nicoloso 1989). Para tal é imperativo que se conheça a qualidade do solo e do fertilizante que será empregado para corrigi-lo.

Os elementos essenciais que são absorvidos pelas plantas são classificados em macro e micronutrientes, dependendo da quantidade que estas necessitam para um bom desenvolvimento. Os micronutrientes assim classificados, por serem exigidos pelas plantas em pequenas concentrações, na ordem de $\mu\text{g.g}^{-1}$, também são denominados elementos-traço. O boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco são os principais micronutrientes que devem estar presentes no solo nas quantidades em que as plantas os exigem para o seu desenvolvimento normal. Se os teores destes elementos forem insuficientes no solo, para suprir as exigências das plantas, podem acarretar graves problemas à produção agrícola.

O controle das concentrações dos micronutrientes no solo, é fundamental para a agropecuária, pois assim como podem ocasionar problemas por baixas concentrações podem, também, ocorrer problemas de toxicidade por excesso dos mesmos.

A Riocell Indústria de Celulose e Papel, situada no município de Guaíba/RS, com o objetivo de reaproveitar os resíduos gerados na produção de celulose, entrega o lodo residual resultante do processo de tratamento do efluente, para a empresa Vida Produtos Biológicos que faz o processo de

compostagem do mesmo, comercializando-o entre agricultores da região, na forma de fertilizante orgânico.

Para uma boa correção das necessidades do solo, o fertilizante deve apresentar quantidades suficientes de macro e micronutrientes.

Com o aumento da produtividade agrícola, torna-se necessária uma busca pela pesquisa nesta área, no sentido de proporcionar ao solo condições de suprir adequadamente as exigências nutricionais das plantas, para a obtenção de um melhor rendimento .

Entre as diversas características do solo que afetam o processo de fixação, destaca-se o teor de molibdênio. Este micronutriente está envolvido na assimilação do nitrogênio, tanto na redução do N_2 como na produção do nitrato; a sua essencialidade está ligada às enzimas que tomam parte destes processos (Nicoloso 1989). A determinação da concentração de molibdênio disponível e o seu controle, no solo, plantas, águas, alimentos e fertilizantes é de grande envergadura por se tratar de um micronutriente essencial aos seres vivos. Isto vem sendo feito por métodos que proporcionem melhores limites de detecção e boa sensibilidade, como por exemplo a espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-Chama), ou forno de grafite (EAA-FG). Com o objetivo de melhorar métodos de extração de molibdênio disponível optou-se neste trabalho por reduzir o tempo de extração do referido elemento e determinar sua concentração por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite nas amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual. Conforme Baucells et al. (1985), este tempo é de quinze horas. A determinação de traços de molibdênio em amostras de solo por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite tem sido recomendada pela literatura (Neuman & Munshower, 1981 e Baucells et al. 1985).

O boro é outro micronutriente que deve ser pesquisado, principalmente no Rio Grande do Sul, pois neste estado, não existem laboratórios de solos que

determinem boro e molibdênio em suas análises de rotina. Concentrações muito baixas já foram detectadas em diversos solos do estado onde, inclusive, as produções de algumas culturas são limitadas por falta do elemento boro, conforme Bartz (1974). Desta maneira, considerando-se que a produção científica com relação à determinação da concentração de boro disponível é razoavelmente pequena, propôs-se aperfeiçoar métodos de extração de boro disponível utilizando-se aquecimento por meio de microondas para tal, e a espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-visível) para determinação da concentração de boro disponível, em amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MOLIBDÊNIO

2.1.1. OCORRÊNCIA DE MOLIBDÊNIO NO SOLO

Na natureza o molibdênio apresenta-se mais freqüentemente na forma do mineral molibdenita (MoS_2). Quando aquecido ao ar este mineral oxida-se a MoO_3 , onde o molibdênio possui valência 6^+ , sendo este seu mais importante estado de oxidação (Mortevedt et al. 1972).

Uma das classificações de ocorrência de molibdênio no solo foi realizada em 1956 por Davies apud Santos (1991) :

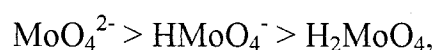
- “a) não disponível: retido no interior da estrutura de minerais primários e secundários;
- b) condicionalmente disponível ou trocável: retido nas argilas como íon molibdato (MoO_4^{2-}) e disponível em função do pH e do nível de fósforo assimilável;
- c) na matéria orgânica;
- d) solúvel em água.”

De acordo com Albasel & Pratt, (1989), Tisdale et al. (1985) o molibdênio ocorre, ainda, em minerais primários, nos argilo minerais, associado a sesquióxidos; é solúvel na água de solução do solo e é organicamente limitado.

Mortevedt et al. (1972) citam que, além da molibdenita, existem outros minerais primários entre os quais o molibdênio se situa: a walfranita (PbMoO_4) e a ferromolibdenita ($\text{FeMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Estes pesquisadores referem-se ao molibdênio em solos ácidos como adsorvido ou incluso em cristais de hidróxidos de ferro e óxidos de alumínio. Em relação ao pH do solo este tem sido reconhecido pelos pesquisadores na área da agricultura como sendo o

mais importante fator que influencia a disponibilidade do molibdênio para as plantas. Em pH 5 ou 6, os íons HMoO_4^- e MoO_4^{2-} , passam a ser predominantes.

Conforme Tisdale et al. (1985) as principais espécies de molibdênio, na solução do solo, em ordem decrescente de importância são:



Na figura 1 observa-se o campo de estabilidade de diversos íons.

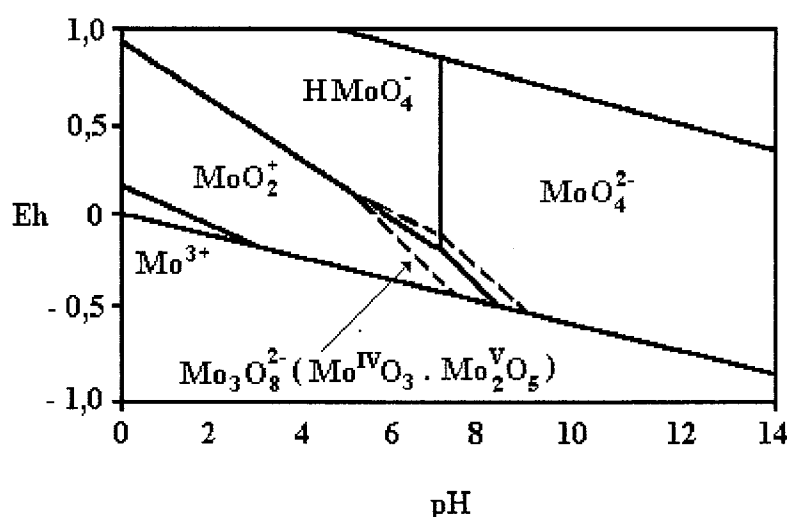


Figura 1: Diagrama Eh - pH para predominância dos íons de molibdênio em água a 25 °C adaptado de Horowitz, (1978) por Santos (1991).

Santos (1991), Tisdale et al. (1985), Moore & Patrick (1991) referem-se ao íon MoO_4^{2-} como sendo o ânion predominante nos solos e o mais importante para as plantas.

O íon molibdato apresenta estabilidade entre pH 6 e 14 em condições oxidantes ou redutoras conforme pesquisa realizada por Horowitz (1978), enquanto que para Tisdale et al. (1985), a forma MoO_4^{2-} pode estar presente

em solos com pH acima de 4,2.

Estudos realizados com solos do estado de São Paulo revelaram que os teores médios de molibdênio total estão entre 0,11 e 5,74 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$ e teores médios de molibdênio disponível situam-se entre 0,01 e 0,16 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$ estes valores são considerados muito baixos, conforme Bataglia et al. (1976) citado por Santos (1991).

Pesquisas realizadas em solos do Rio Grande do Sul nas regiões de Candiota e Charqueadas estimaram a concentração média de molibdênio entre 0,03 e 0,05 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$ respectivamente (Morsch, 1991).

2.1.2. ADSORÇÃO

Foi constatado que a adsorção do molibdênio em solos levemente alcalinos é alta (Bitton, 1980). O molibdênio é adsorvido fortemente pelos óxidos de ferro e alumínio. Ainda, quando adsorvido em complexos coloidais do solo, pode estar presente como trocador de íon, capaz de reagir com outros ânions como o fosfato (PO_4^{3-}), ou permanecer na solução do solo na forma de sais simples (Mortevedt et al., 1972). A porção adsorvida deste elemento implica na não disponibilidade do mesmo para a planta (Tisdale et al., 1985).

2.1.3. IMPORTÂNCIA DO MOLIBDÊNIO PARA AS PLANTAS

Elementos como cobalto, cobre e molibdênio tem despertado grande interesse aos pesquisadores por fazerem parte da nutrição da planta e do animal (Berrow & Burr ridge, 1988).

O molibdênio apresenta-se na natureza, via de regra, como elemento-traço, principalmente em solos e plantas. É essencial biologicamente para o crescimento normal dos vegetais, metabolismo e reprodução de plantas

superiores. Também faz parte do ciclo bioquímico e geoquímico nos oceanos (Carrilho, 1993; Matsuoka, 1989).

O molibdênio é um micronutriente essencial às plantas, sendo o único elemento de transição requisitado pelas mesmas (Tisdale et al., 1985). Em 1930, Bortels comprovou a importância biológica do molibdênio mostrando que este elemento atua na fixação do nitrogênio pela bactéria *Azobacter Chroococcum*.

Experimentos realizados com a aplicação de solução nutritiva em tomateiros também comprovaram a essencialidade do molibdênio; os sintomas de deficiência desapareceram após aplicação deste metal (Carrilho, 1993).

Sua função nos vegetais está relacionada com o metabolismo do nitrogênio, fazendo parte de metaloenzimas como a nitrogenase, envolvida na fixação simbiótica do nitrogênio, e a nitrato redutase, que atua na redução do nitrato a amônia (Santos, 1991 e Lehninger, 1991). As enzimas são muito importantes para o metabolismo das plantas; o molibdênio é o componente metálico das enzimas nitrato redutase, nitrogenase, xantina oxidase, dehidrogenase, aldeído oxidase e sulfito oxidase (Tisdale et al., 1985; Lehninger, 1991; Mondy & Munshi, 1993).

Conforme Yágodin (1982), o molibdênio é absorvido pela planta na forma de ânion molibdato. Este melhora, consideravelmente, o aproveitamento do nitrogênio dos fertilizantes no solo.

Segundo Nicoloso (1989), a essencialidade do molibdênio para o vegetal está intimamente associada ao metabolismo do nitrogênio, atuando como carregador de elétrons da fonte de poder redutor principalmente NADH para o átomo de oxigênio dos íons nitrato.

As funções bioquímicas do molibdênio estão relacionadas com o metabolismo do nitrogênio nas plantas (Mortevedt et al. 1972; Studinick, 1979; Albasel & Pratt, 1989). Sua principal função é a de ativador de enzima.

O molibdênio é requisitado por todas as plantas quando o nitrogênio é absorvido na forma de nitrato, porque é constituinte fundamental na enzima nitrato redutase, que catalisa a redução biológica do nitrato a nitrito conforme Albasel & Pratt (1989). Como exemplo pode-se citar sua ação como catalisador associado com a bactéria simbiótica da raiz nodular (Mortevedt et al., 1972).

A figura 2 mostra a função do molibdênio na aquisição do nitrogênio pelo vegetal.

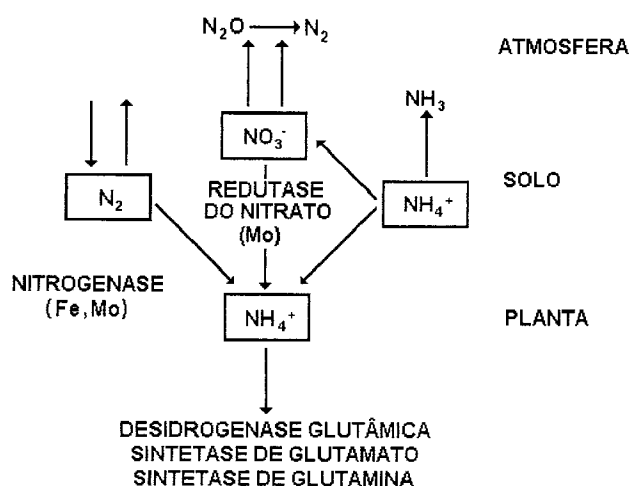


Figura 2: Fixação de nitrogênio pela planta e vias bioquímicas de entrada de amônio em compostos orgânicos, adaptado de CROCOMO (1985).

Além de fixar o nitrogênio o molibdênio possui outras funções: é importante na síntese do ácido ascórbico, no processo fisiológico do ferro disponível e ameniza o prejuízo causado pelo excesso de concentrações de elementos como cobre, boro, níquel, cobalto, manganês e zinco na planta. (Mortevedt et al., 1972).

De acordo com Ericson & Mchaski (1987), a importância do molibdênio não fica restrita somente a nutrição da planta, é um elemento-traço

essencial ao homem.

2.1.4. DISPONIBILIDADE

A fração móvel dos elementos, no solo, pode ser definida como a soma da quantidade solúvel na fase líquida e quantidade retida pela fase sólida, que pode ser transferida para a fase líquida. Esta transferência pode ocorrer como consequência de influências químicas, físico-químicas e biológicas. O pH é um dos mais importantes fatores que regem a mobilidade dos elementos no solo (Korte, 1976; Cottenie & Verloo, 1987).

Conforme Ritas & Melida (1978), o molibdênio assimilável pelas plantas é originado pelo molibdênio instável da fase sólida, que inclui o adsorvido pelos sesquióxidos, o quelatado pela matéria orgânica e o dos compostos cristalinos altamente solúveis e pelo molibdênio da solução do solo sendo que este existe em menor quantidade.

A disponibilidade do molibdênio é dependente de vários fatores como: tipo de solo, mineralogia, espécie de planta, pH, grau de saturação e íons competidores como fosfatos e sulfatos no solo.

Segundo Albasel & Pratt (1989), a fixação do molibdênio por óxidos de ferro aumenta a quantidade de molibdênio total no solo, mesmo assim pode estar abaixo do necessário para a planta porque o molibdênio que é fixado por óxido de ferro não se torna disponível à planta.

A disponibilidade do molibdênio para a planta acontece em pH próximo da neutralidade e não diminui com o aumento do pH (Mortevedt et al., 1972; Albasel & Pratt, 1989).

Em solos ácidos o molibdênio é, propriamente o único entre os outros micronutrientes que é menos solúvel, em compensação, em solos alcalinos é facilmente móvel. Este aumento de solubilidade é explicado por sua interação

com a oxidrila. O mecanismo da reação proposto por Lindsay (1972), encontra-se na figura 4.

A figura 3 mostra como o pH influencia a disponibilidade do Mo no solo.

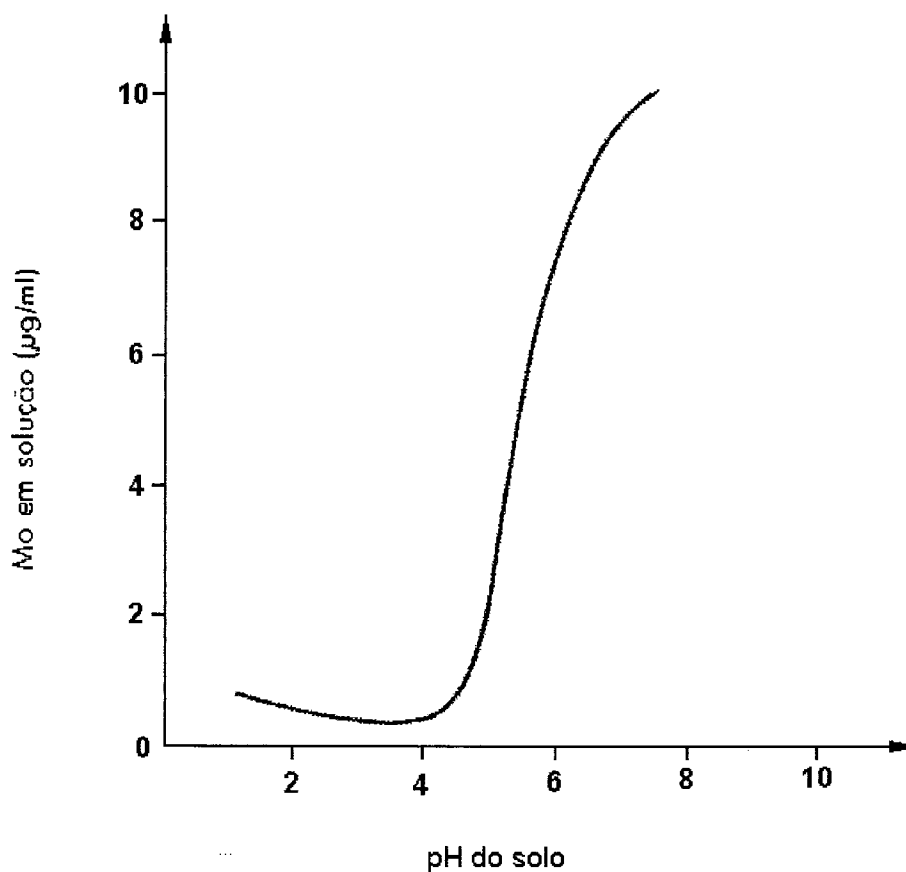


Figura 3: Influência do pH na disponibilidade de molibdênio no solo, conforme Veleda (1984).

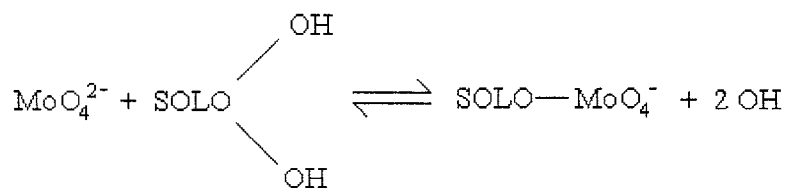


Figura 4: Mecanismo de reação da solubilidade do molibdênio no solo.

A retenção e a solubilidade do molibdênio nos solos pode ser influenciada pela concentração de diversos tipos de sais neutros, presentes na solução do solo. Íons sulfatos, presentes em fertilizantes, diminuem a solubilidade e a disponibilidade de molibdênio contido no solo (Smith et al., 1987).

2.1.5. ABSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO

De acordo com Dechen et al. (1991), o molibdênio é o micronutriente exigido em menor quantidade pelas plantas. As crucíferas (couve-flor, repolho) e as leguminosas são as mais exigentes.

Este elemento é absorvido como íon molibdato, e sua absorção é proporcional à sua concentração na solução do solo, que pode ser reduzida pelo efeito competitivo do sulfato (SO_4^{2-}) conforme Reisenauer (1963), citado por Dechen et al., (1991).

As diferentes exigências de determinados vegetais em relação ao molibdênio faz com que seu teor na matéria seca das plantas seja variável (Carrilho, 1993).

2.1.6. DEFICIÊNCIA

A deficiência do molibdênio tem sido observada especialmente em solos ácidos (Sanchelle et al., 1969). A falta deste elemento para as plantas resulta na diminuição do número de flores e severos distúrbios na formação dos órgãos reprodutores, especialmente no desenvolvimento do pólen. Como consequência disso o molibdênio é mais estudado em relação ao crescimento das plantas e em solos ácidos onde apresenta-se fixo (Jião et al., 1992).

A pequena nodulação e fixação do N_2 pelas leguminosas em solos

ácidos tropicais e subtropicais tem sido atribuída como uma das causas principais da deficiência do Mo, agravada pela sua imobilização em pH baixo (Nicoloso, 1989).

Metais pesados como cobre, manganês, zinco e níquel podem causar deficiência de molibdênio no solo, pois a sua presença faz com que a planta aumente a necessidade por este elemento (Mortevedt et al., 1972).

Conforme Sanchelle (1969), as plantas que apresentam quantidades inferiores a $0,1 \mu\text{g Mo.g}^{-1}$ na matéria seca geralmente são deficientes em molibdênio.

O molibdênio também pode ser escasso em solos podozólicos com baixas concentrações de molibdênio total, solos ácidos contendo hidróxido de ferro e alumínio ou em solos derivados de material calcário (Tisdale et al., 1985).

2.1.7. TOXICIDADE

De acordo com Purves (1985), a existência de solos naturais contendo quantidades anormais de elementos-traço potencialmente tóxicos, tem proporcionado apreciável informação sobre as conseqüências ecológicas do aumento das concentrações nos solos com o número de elementos, os quais, são poluentes industriais, sendo que, o molibdênio se encontra nesta categoria. Estas altas concentrações de molibdênio não causam, aparentemente, problemas às plantas, mas os animais podem desenvolver molibdenose a partir de quantidades ingeridas contendo 10 mg Mo.kg^{-1} de matéria seca vegetal (Smith et al., 1987).

Conforme Pierzynski & Jacobs (1986), a aplicação de lodo de esgoto na terra tem sido uma alternativa para a agricultura, porém, esta opção pode acarretar um acúmulo de metais pesados no solo. A faixa de concentração de

molibdênio nestes lodos é ampla. Alguns lodos contêm elevadas concentrações de molibdênio (acima de $50 \mu\text{g Mo.g}^{-1}$), podendo ocorrer o enriquecimento, tanto do molibdênio total como o aumento da solubilidade do mesmo no solo (Bitton, 1980). O manejo do lodo está diretamente, relacionado com vários problemas; como sua distribuição na terra, planejamento rural, bem como o uso e controle do solo (Bochardt, 1981).

Segundo Purves (1985), os elementos Cu, Zn, Pb, Cr, Hg, Cd, Ni, Mo e B geralmente estão presentes em lodos de esgotos em concentrações mais altas do que aquelas que já se encontram no solo. Pesquisas realizadas com lodo de esgoto rico em molibdênio, indicaram que estes resíduos aumentaram o pH do solo de 4,8 para 7,1, num período de três anos, tendo sido aplicado $194 \text{ kg lodo ha}^{-1}$ (Pierzynski & Jacobs, 1986).

Algum aumento de pH do solo resultante da aplicação de cinza leve pode aumentar a disponibilidade de molibdênio já presente no solo. Com isso pode haver contaminação de animais, pois já foram encontrados altos teores de molibdênio em forrageiras plantadas em solos depois da aplicação de cinza leve (Purves, 1985). Conforme Albasel & Pratt (1989) a aplicação de grandes quantidades de cinza de carvão e cinza leve no solo implicam no aumento do teor de molibdênio até concentrações que podem ser tóxicas para o gado. Estas cinzas podem não apresentar altos teores deste elemento, mas aumentam a sua disponibilidade no solo, devido ao aumento da alcalinidade resultante (Bitton, 1980). Uma das reações no sistema digestivo anaeróbico do gado converte o molibdato a tiomolibdato pelas bactérias do estômago. Inadequadamente, o MoS_4^{2-} é um bom precipitante do cobre e as proporções de cobre contido na dieta são reduzidas pelo excesso de molibdênio (Smith et al., 1987).

De acordo com Sachalscha et al., em 1984 o National Research Council Subcommittee on Beef Cattle Nutrition divulgou que 6 mg Mo.kg^{-1} na matéria seca vegetal é o máximo tolerável para a ingestão do gado.

O grande problema do excesso de molibdênio no solo é a causa de deficiência de cobre nas pastagens, a qual pode criar problemas no metabolismo dos animais ruminantes (Silva & Williams, 1991).

Segundo Albasel & Pratt (1989), o efeito da toxicidade do molibdênio em animais depende muito da idade destes, da concentração e da forma química em que se apresenta, da quantidade absorvida de cobre, da quantidade de SO_4^{2-} e do total de enxofre contido na dieta.

Conforme Sanchelle (1969), o molibdênio muitas vezes é mais estudado pelo aspecto tóxico do que pelo nutricional. Uma pesquisa realizada por Sousa et al. (1980), em solos de seis fazendas do norte do Mato Grosso mostrou níveis elevados de molibdênio, estando as concentrações médias entre 16 e 24 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$.

Nicoloso (1989) cita que experimentos realizados em solo arenoso, com aplicação de molibdênio em excesso na cultura de feijoeiro prejudicou mais o processo de simbiose do que o desenvolvimento da planta, apesar de ser indispensável para fixação do N_2 .

Para Smith et al. (1987) as altas concentrações de molibdênio geralmente são encontradas em plantas de solos alcalinos com muita matéria orgânica e baixa lixiviação.

Em 1982, Sachalscha et al., realizaram pesquisas em pastagens de gado perto de uma indústria de processamento de minério de molibdênio as quais demonstraram que o gado sofre de molibdenose. Trabalhos executados perto de uma fábrica de cigarros revelaram que a concentração de molibdênio é excessiva na área circunvizinha à fábrica, e que esta é inversamente correlacionada com a distância da fábrica.

Se o molibdênio não for removido por lixiviação ou não for convertido na forma não disponível no solo, pode ocorrer acumulação causando toxicidade para as plantas e aos animais que se alimentarem destas (Mortevedt

et al., 1972).

Segundo Neuman & Munshower (1981) a determinação da concentração de molibdênio nas plantas tem grande importância principalmente quando se trata de forrageiras devido ao problema da molibdenose causada aos bovinos e ovinos.

2.1.8. UTILIZAÇÃO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

O molibdênio vem sendo investigado desde o momento em que foi comprovada sua essencialidade para animais e plantas (Morrisson, 1979).

A espectrometria de absorção atômica tem sido um dos métodos analíticos mais indicados pela literatura, para determinação de elementos traços em amostras de solo (Yágodin, 1982; Tisdale et al., 1985, Hoening et al., 1986; Sachalscha et al., 1987 e Morsch, 1991).

A determinação de molibdênio em solos, lodo residual e fertilizante orgânico por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-Chama) é de interesse restrito devido a baixa sensibilidade obtida. Para se determinar molibdênio por este procedimento teria que se fazer uma pré concentração deste elemento, devido aos baixos teores encontrados neste tipo de matriz (Carrilho, 1993).

Smith, Brown & Deuel Jr. (1987) determinaram Mo por EAA-Chama em amostras de solo usando chama óxido nitroso/acetileno (N_2O/C_2H_2), obtendo um limite de detecção de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Estas amostras foram pré concentradas com solução de molibdato de amônio.

Butler & Matheus (1966) determinaram baixos teores de molibdênio por EAA-Chama. O analito foi complexado com ditiocarbamato de pirrolidina ou 8-hidroxiquinolina, e extraído em n-amilmetilcetona, sendo obtido limite de

detecção de $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ para amostras de plantas.

Purushottam, Naidu & Lal (1972) determinaram Mo por EAA-Chama recomendando, também, ácido fosfórico para suprimir interferências de ferro.

Para determinação de Mo em amostras de solo por EAA-Chama, usando óxido nítrico, Van Loon (1972) descreveu o método que permitiu maior sensibilidade em relação à chama ar-acetileno, sendo que neste método parte das interferências foram eliminadas com alumínio.

Kim, Owens & Smythe (1974) propuseram a extração seletiva do complexo tiocianato de molibdênio com metilisobutilcetona para determinação de Mo em amostras de solo por EAA-Chama, ressaltando que este método pode ser utilizado para amostras de 1 a 500 mg.L^{-1} com desvio padrão relativo menor do que 8% e limite de detecção de $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Mo.

Bataglia (1977) usou diferentes complexantes na determinação do teor de Mo em amostras de plantas por EAA-Chama, investigando problemas relativos a interferências, precisão e exatidão. Neste método, após complexação, o Mo foi extraído com metilisobutilcetona, oxima ou tiocianato de amônio e levado à chama de $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$.

Para determinação de Mo em amostras de solo a técnica de espectrometria por absorção em forno de grafite (EAA-FG) tem sido recomendada pela literatura (Baucells, Lacort & Roura, 1985; Rowbottom, 1991).

Müller-Vogt, Wendl & Pfundstein (1983) investigaram as reações químicas que ocorrem na determinação de Mo por EAA-FG.

Wan Ngh, Sakissian & Tyson (1983) fizeram estudos comparando tubo de grafite pirolítico e não pirolítico, com e sem plataforma de L'vov e ainda, tubo de grafite tratado com solução de tântalo, chegando à conclusão de que os maiores problemas para determinação de Mo por EAA-FG são o efeito

de memória, pequena vida útil do tubo e formação de carbetos na superfície dos tubos.

Monte & Curtius (1990) determinaram Mo por EAA-Chama e por EAA-FG, usando amostras de materiais biológicos. Fizeram uma complexação do Mo com um sal de amônio do ácido ditiofosfórico O,O-dietil éster e adsorção com carvão ativado.

Rowbottom (1991) desenvolveu um método para determinação de Mo disponível em amostras de solo e lodo de esgoto, utilizando acetato de amônio 1M, com tempo de extração de 16 horas para Mo disponível. Já para Mo total este autor utilizou água-régia (ácido clorídrico e ácido nítrico, solução 3:1), fazendo a determinação de Mo por EAA-FG.

Lechotycki (1990) investigou os fatores que afetam a determinação de Mo e vanádio em amostras de solo, usando como extrator água-régia determinando a concentração de Mo por EAA -FG.

Studnicki (1979) estudou o efeito da matriz na determinação de Mo em plantas por EAA-FG citando os principais problemas que podem ocorrer:

- 1) interferências físicas, devido à retenção por oclusão em virtude de excesso de compostos voláteis na matriz, incorporação do elemento na superfície do tubo de grafite e absorção não específica;
- 2) interferências químicas causadas pela formação de compostos de diferentes volatilidades ou por formação de carbetos. Ambas interferências resultam aumento ou decréscimo do sinal de absorvância.

Souza et al. (1980) investigaram as inter-relações entre minerais no solo, forrageiras e tecido animal, determinando Mo e Cu nestes materiais. O Mo foi extraído do solo com H_2SO_4 0,025N e HCl 0,05N e determinado por EAA-FG.

Benzo et al. (1993) realizaram um estudo teórico e experimental dos fatores que influenciam na determinação de Mo através da técnica de EAA-

FG. Os resultados mostraram que o HCl e o HNO₃ produzem um aumento no sinal de absorvância do Mo, sendo este sinal interpretado como um decréscimo no efeito de memória causado pela presença destes ácidos o que facilita a formação de espécies de molibdênio que podem ser mais facilmente atomizadas.

Amostras de planta foram submetidas a digestão com ácido nítrico e determinada a concentração de Mo por EAA-FG (Neuman & Munshower, 1981).

Volynskii & Seadykh (1987) fizeram um estudo dos processos que ocorrem durante a etapa de pirólise na determinação de Mo em tubos de grafite pirolisado e em tubos de grafite modificados com carbetos de lantânio, recomendando o uso do tubo de grafite pirolisado.

2.2. BORO

2.2.1. OCORRÊNCIA DE BORO NO SOLO

O boro é o único elemento não metal do grupo III da tabela periódica que não é uniformemente distribuído na crosta terrestre. Normalmente, ocorre como oxiânion no solo em virtude de sua facilidade para formar ligações covalentes (Kabata-Pendias & Pendias, 1986). É um micronutriente não metálico, apresenta valência 3⁺ e possui um raio iônico muito pequeno (Favero, 1993).

Conforme Hesse (1971), o boro está presente na natureza sob diferentes formas: nas rochas e minerais, adsorvido nas superfícies de argilas e em hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio, combinado com a matéria orgânica e como ácido não ionizado (H₃BO₃) e B(OH)₄⁻ na solução do solo. A turmalina é o mineral que contém a maior quantidade de boro na natureza, (em torno de 10%), embora este elemento esteja incluso neste mineral.

Na natureza, o boro é moderadamente raro e ocorre principalmente como tetraborato de sódio e boratos de cálcio, sódio e magnésio, os quais resultam de uma lenta dissolução do elemento contido em minerais, principalmente, a turmalina (Mortevedt et al., 1972 e Russel, 1982).

Segundo Marconi et al. (1980), a quantidade de ocorrência natural constitui uma faixa relativamente estreita, variando de 2 a 100 $\mu\text{g B.g}^{-1}$. Esta variação depende da composição mineralógica das rochas que deram origem ao solo. Estes teores, entretanto, oscilam consideravelmente: solos úmidos e de textura fina apresentam de 30 a 60 $\mu\text{g B.g}^{-1}$, os arenosos possuem concentrações de 2 a 6 $\mu\text{g B.g}^{-1}$, sendo que a quantidade que não é extraível com ácidos concentrados está inclusa na turmalina (Hesse, 1971).

A figura 5 mostra o ciclo do boro no solo:

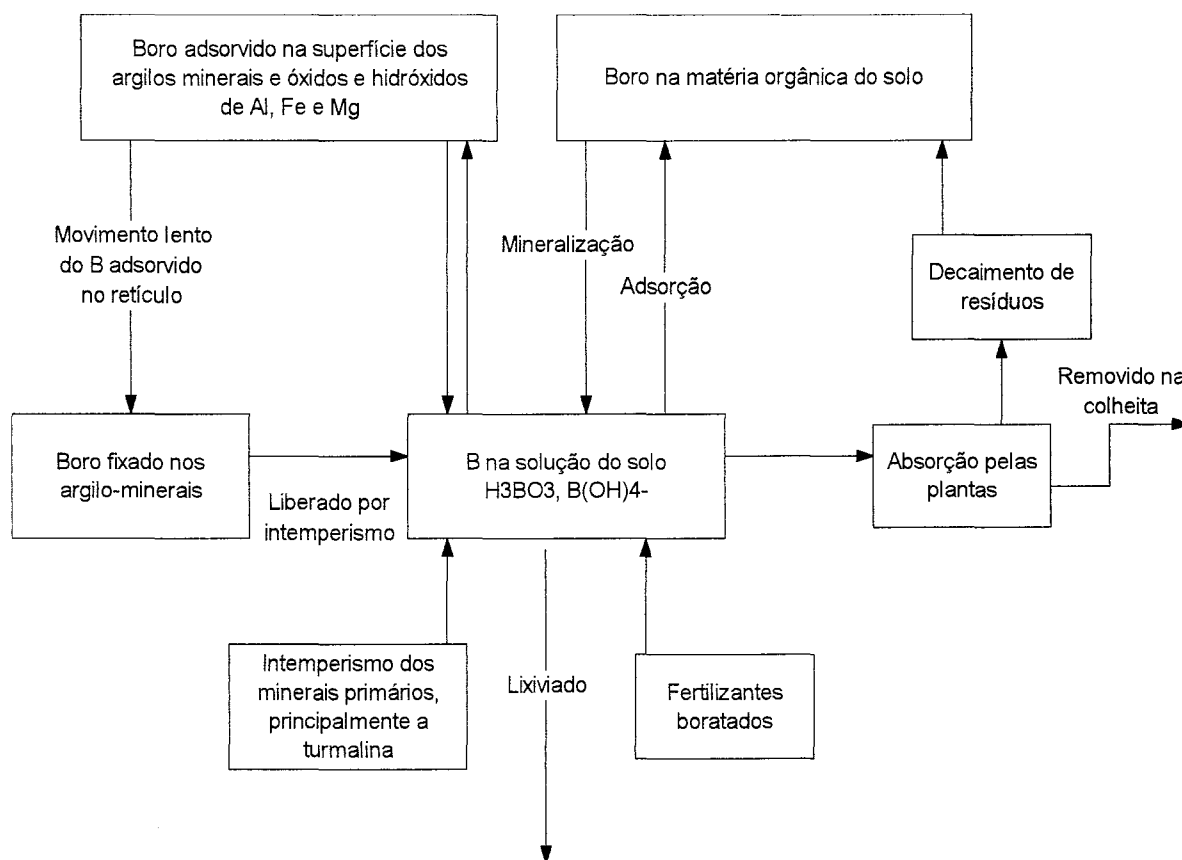


Figura 5. Ciclo do boro no solo (adaptado de Tisdale et al., 1985).

Cartwright et al. (1983), citam como níveis críticos de deficiência de boro, em dezoito solos analisados por eles, e usando diferentes extratores, $0,7 \mu\text{g B.g}^{-1}$ para o extrator água quente, $0,25 \mu\text{g B.g}^{-1}$ para manitol $0,05\text{M}$ mais cloreto de cálcio $0,01\text{M}$ e $0,35 \mu\text{g B.g}^{-1}$ para o acetato de amônio 1M e $\text{pH } 4,8$.

Segundo Malavolta (1986), os teores de boro na forma disponível, nos solos brasileiros, estão na faixa entre $0,1$ a $3,0 \mu\text{g B.g}^{-1}$, sendo a faixa adequada para a fertilidade da planta entre $0,5$ a $1,0 \mu\text{g B.g}^{-1}$.

De acordo com Marconi et al. (1980), o boro é um elemento litófilo, ocorrendo nos minerais, sempre combinado com o oxigênio em coordenação triangular.

Kabata-Pendias & Pendias (1986) citam que as formas mais comuns do boro na solução do solo são: não dissociado, como ácido bórico (H_3BO_3) e, parcialmente, dissociado $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Durante a intemperização química das rochas, o boro pode passar para a solução formando vários ânions, tais como: BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , H_2BO_3^- e $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

2.2.2. ADSORÇÃO

Na literatura, a maioria dos trabalhos refere-se ao boro como adsorvido nas superfícies das partículas coloidais do solo. Acredita-se que esta adsorção ocorra através de um mecanismo específico: o composto de boro desloca uma oxidrila da superfície do colóide, formando uma ligação covalente com o cátion da estrutura (Camargo, 1988).

Conforme Manchanda & Sharma (1991), elevadas concentrações de cálcio, particularmente em condições alcalinas, diminui a adsorção de boro, implicando em que este possa, provavelmente, ser tolerado em solos salinos, os quais são ricos em cálcio. Estes solos freqüentemente contém consideráveis