

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE BORO E MOLIBDÊNIO EM SOLO,
LODO RESIDUAL E FERTILIZANTE ORGÂNICO**

por

Maria Leopoldina Keller do Canto

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, área de concentração Tecnologia dos Produtos Florestais da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA FLORESTAL.

Santa Maria, RS - Brasil
1995

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

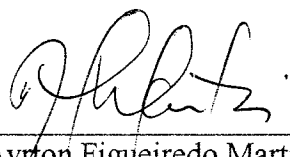
A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO-ASSINADA, APROVA A
DISSERTAÇÃO


DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO
DE BORO E MOLIBDÊNIO EM SOLO, LODO RESIDUAL
E FERTILIZANTE ORGÂNICO

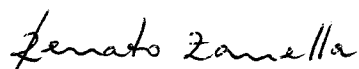
ELABORADA POR
MARIA LEOPOLDINA KELLER DO CANTO

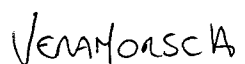
COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA FLORESTAL

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins - Orientador


Prof. Dr. Osmar Souza Santos - UFSM


Prof. Dr. Renato Zanella - UFSM


Prof. Msc. Vera Maria Morsch - UFSM

Santa Maria, 14 de novembro de 1995.

DEDICO

Ao meu esposo Pedro Amilton e às minhas filhas Tatiana e Tamara, pelo amor, carinho e compreensão permanentes.

Às minhas irmãs, irmão e cunhados que estiveram sempre juntos comigo, nos momentos alegres e difíceis desta caminhada.

Agradecimentos

Ao Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins pelo incentivo, orientação e apoio recebidos no decorrer deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Renato Zanella e M. Sc. Érico M. Moraes Flores pela amizade e orientação.

Às Prof^{as}. Dr^a. Denise Bohrer do Nascimento, M. Sc. Maria Cladis Mezzomo da Silva e M. Sc. Sônia M. Bitencourt Frizzo pela motivação e apoio constantes.

À Profa. M. Sc. Vera Maria Morsch pela amizade e valiosas sugestões.

Ao M. Sc. Valderi Luiz Dressler pela ajuda incansável nas análises.

Ao acadêmico do Curso de Química Industrial Miguel Eduardo X. Nazer pela cooperação na digitação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Osmar Souza dos Santos pelo empréstimo do material bibliográfico.

Aos colegas do Curso de Pós Graduação em Engenharia Florestal pelo companheirismo e amizade cultivada.

À Universidade Federal de Santa Maria, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal e ao Departamento de Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

À FAPERGS e GTZ pelo suporte financeiro.

À Indústria de Celulose e Papel Riocell e a Empresa Vida Produtos Biológicos pelo fornecimento das amostras.

Ao Setor de Química Industrial e Ambiental pelo carinho e convivência compartilhada.

BIOGRAFIA

Maria Leopoldina Keller do Canto, filha de Edmundo Keller e Jacy Martins Keller nasceu em São Pedro do Sul, no Estado do Rio Grande do Sul, no dia 19 de setembro de 1951.

Concluiu o curso primário em 1961 na Escola Coronel Pillar; o ginásial em 1970 no Colégio Estadual Padre Caetano; o segundo grau em 1978 na Escola Estadual Professora Maria Rocha, na cidade de Santa Maria.

Em 1979, iniciou o curso Licenciatura Plena em Química, graduando-se em 1983 na Universidade Federal de Santa Maria.

Ingressou na carreira de Funcionária Pública em 1972 como auxiliar de laboratório na Universidade Federal de Santa Maria.

Em 1982 iniciou as atividades de ensino como professora de química na Escola de I e II Graus Sagrado Coração de Jesus em São Borja. Também lecionou química para o segundo grau no Colégio Sant'Anna de Santa Maria no período de 1984 a 1990.

Atualmente é funcionária de nível superior exercendo a função de Químico na Universidade Federal de Santa Maria.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE BORO E MOLIBDÊNIO EM SOLO, LODO RESIDUAL E FERTILIZANTE ORGÂNICO

Autor: Maria Leopoldina Keller do Canto

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual foram utilizadas neste trabalho de investigação de métodos analíticos para a determinação da concentração de elementos-traço, disponíveis para as plantas. A opção pelos elementos boro (B) e molibdênio (Mo) deve-se ao fato de serem elementos essenciais para o desenvolvimento normal de vegetais (micronutrientes).

O molibdênio disponível foi extraído com acetato de amônio 1 M (pH 6,5 - 7,0), com agitação por 7 e 15 horas. Para a determinação de boro disponível foi utilizado, como extrator, água quente, em Sistema Berghof (sistema de abertura de amostras à pressão) e por microondas. Utilizou-se dois tempos de agitação para a determinação de molibdênio e dois sistemas de aquecimento para a determinação de boro, com o objetivo de comparar-se os resultados e, principalmente, obter-se uma significativa redução do tempo de extração, tanto para o boro como para o molibdênio, disponíveis.

O teor de molibdênio disponível foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em forno de grafite (EAA-FG) e o de boro disponível por Espectrofotometria Ultravioleta-visível com azul de metileno.

Para a determinação da concentração de molibdênio disponível por EAA-FG, em 313,3 nm, com resolução do monocromador de 0,7 nm, usou-se tubo de grafite recoberto piroliticamente, sem plataforma, com fluxo de 300 mL.min⁻¹ de argônio e fluxo interno, no momento da atomização, de 50 mL.min⁻¹. A curva analítica mostrou linearidade até 50 ng Mo.mL⁻¹, sendo que o limite de detecção foi de 1,97 ng Mo.mL⁻¹ (3 σ ; n = 10) e a massa característica (m_0) de 26,2 pg de molibdênio. Para o teste de recuperação do analito, obteve-se como resultado médio uma recuperação de 80,3 % e 95,5% (n = 3), para sete e quinze horas, respectivamente. Determinou-se, também a concentração total de molibdênio por EAA-FG, empregando-se como extrator água-régia e os sistemas de aquecimento citados.

O teor de boro disponível foi determinado por Espectrofotometria UV-visível, em 660 nm, com caminho ótico de 1 cm, limite de detecção de 0,02 $\mu\text{g B.g}^{-1}$ e faixa de trabalho de 0,02 a 0,8 $\mu\text{g B.g}^{-1}$. Em ensaio de recuperação do analito obteve-se como resultado médio 98,8 % e 81,4 % (n = 3), com extração por microondas e com sistema Berghof, respectivamente. Determinou-se boro total por Espectrofotometria UV-visível, utilizando-se extrator H₃PO₄ 85 % e os dois sistemas de aquecimento citados, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que os procedimentos desenvolvidos para a determinação de boro e de molibdênio disponíveis, nas amostras agro-ambientais em questão, são bastante adequados para a rotina de laboratórios analíticos convencionais, atingindo-se pois, o objetivo proposto.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

Autor: Maria Leopoldina Keller do Canto

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Título: Desenvolvimento de procedimentos para a determinação de boro e molibdênio em solo, lodo residual e fertilizante orgânico.

Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal

Santa Maria, 14 de novembro de 1995.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PROCEDURES FOR BORON AND MOLYBDENUM DETERMINATION IN SOIL, SLUDGE AND ORGANIC FERTILIZER

Analytical procedures for the determination of available molybdenum (Mo) and boron (B) in soil, sludge and organic fertilizer are proposed in this work. A system of chemical analysis by atomic absorption spectrometry with atomization in a graphite furnace (GFAAS) was used for the determination of available molybdenum. Available boron was determined by UV-visible spectrophotometry with methylene blue.

This study was performed for these both elements because they are essential for normal crop growth (micronutrients).

Molybdenum extraction was performed by shaking the sample in a 1 M ammonium acetate solution (pH 6.5-7.0) for 7 and 15 h. Boron was extracted from soil, fertilizer and sludge with hot water.

The determination of molybdenum by GFAAS was done at 313.3 nm with a monochromator with of 0.7 nm resolution employing a coated graphite tube without platform. Argon was used as a purge gas with a normal flux of 300 mL.min⁻¹ and reduction to 50 mL min⁻¹ in atomizing stage. The method exhibits a band of linearity from 1.97 to 50 ng Mo mL⁻¹ and a detection limit (3σ ; $n = 10$) of 1.97 ng Mo mL⁻¹ and characteristic mass (m_0) 26,2 pg Mo.

The concentration of the available boron was determined by UV-visible spectrophotometry at 660 nm, 1 cm optical course, 0,02 µg B g⁻¹ detection limit and a band of linearity from 0.02 to 0.8 µg B g⁻¹.

According to the obtained results, the developed procedures for the determination of available molybdenum and boron, in such agro-

environmental samples, are appropriated for routine laboratory analysis, and so the aim of this investigation was fully achieved.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
POST-GRADUATE IN FOREST ENGINEERING

Author: Maria Leopoldina Keller do Canto

Advisor: Ayrton Figueiredo Martins

Title: Development of procedures for boron and molybdenum determination in soil, sludge and organic fertilizer.

Master Dissertation in Forest Engineering

Santa Maria, november 14, 1995.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
BIOGRAFIA	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. MOLIBDÊNIO	4
2.1.1. Ocorrência de molibdênio no solo	4
2.1.2. Adsorção	6
2.1.3. Importância do molibdênio para as plantas	6
2.1.4. Disponibilidade	9
2.1.5. Absorção do molibdênio	11
2.1.6. Deficiência	11
2.1.7. Toxicidade	12

2.1.8. Utilização de Espectrometria de Absorção Atômica na determinação de molibdênio	15
2.2. BORO	18
2.2.1. Ocorrência de boro no solo	18
2.2.2. Adsorção	20
2.2.3. Importância do boro para as plantas	21
2.2.4. Absorção do boro	24
2.2.5. Disponibilidade	25
2.2.6. Deficiência de boro	27
2.2.7. Toxicidade	29
2.2.8. Métodos para determinação de boro	30
 3. MATERIAIS E MÉTODOS	 34
3.1. CONFECÇÃO DE CANTEIROS	34
3.2. COLETA DAS AMOSTRAS	34
3.3. METODOLOGIA	35
3.3.1. Preparação das amostras	35
3.3.2. Preparação das amostras para determinação de molibdênio	36
3.3.2.1. Reagentes e soluções	36
3.3.2.2. Instrumentação	36
3.3.2.3. Escolha do extrator para determinação de molibdênio disponível	37
3.3.3. Extração para determinação de molibdênio disponível	37
3.3.4. Extração para determinação de molibdênio total	37
3.3.5. Determinação da concentração de molibdênio disponível	38
3.3.6. Preparação das amostras para determinação de boro	41
3.3.6.1. Reagentes e soluções	41
3.3.6.2. Escolha do extrator para boro disponível	42

3.3.6.3. Escolha do extrator para determinação de boro total	42
3.3.7. Determinação da concentração de boro disponível	43
3.3.8. Ensaio de recuperação	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. MOLIBDÊNIO	45
4.1.1. Determinação da concentração de molibdênio disponível	45
4.1.2. Ensaio de recuperação	50
4.1.3. Determinação da concentração de molibdênio total	51
4.2. BORO	51
4.2.1. Determinação da concentração de boro disponível	51
4.2.2. Determinação da concentração de boro total	57
4.2.3. Secagem do lodo residual	58
5. CONCLUSÃO	59
5.1. MOLIBDÊNIO	59
5.2. BORO	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁG.
1. Funções e espécies químicas de micronutrientes nas plantas	22
2. Programa de temperatura/tempo do HGA 400 para as curvas de pirólise e atomização	39
3. Especificações do Espectrofotômetro PE 3030 e do amostrador automático AS-40	40
4. Especificações usadas no HGA 400 para determinação de molibdênio	41
5. Médias das concentrações de molibdênio disponível obtidas na amostra de fertilizante orgânico em diferentes tempos de agitação para extração	49
6. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de solo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	49
7. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de fertilizante orgânico ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	50
8. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de lodo residual ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	50
9. Ensaio de recuperação do analito	51
10. Concentração de boro disponível em amostras de solo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	54
11. Concentração de boro disponível em amostras de fertilizante orgânico ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	54
12. Concentração de boro disponível em amostras de lodo residual ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	54
13. Concentração de boro total em amostra de fertilizante orgânico ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁG.
1. Diagrama Eh-pH para predominância dos íons de molibdênio em água a 25 °C	5
2. Fixação de nitrogênio pela planta e vias bioquímicas de entrada de amônio em compostos orgânicos	8
3. Influência do pH na disponibilidade de molibdênio no solo	10
4. Mecanismo de reação da solubilidade do molibdênio no solo	10
5. Ciclo do boro no solo	19
6. Formação do diol borato	26
7. Estrutura do Azul de Metileno	31
8. Estrutura do complexo azul de metileno - BF_4	32
9. Curva de pirólise e atomização para molibdênio em acetato de amônio 1 M	46
10. Sinal de absorvância da solução referência 50 ng de molibdênio em acetato de amônio 1 M	46
11. Sinal de absorvância da amostra	47
12. Curva analítica para determinação de molibdênio	48
13. Curva analítica para determinação de boro	52
14. Sinal de absorvância do complexo	53

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

N	nitrogênio
EAA-Chama	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
EAA-FG	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
MoS ₂	molibdenita
MoO ₃	trióxido de molibdênio
MoO ₄ ²⁻	ânion molibdato
PbMoO ₄	walfranita
FeMoO ₄ .7H ₂ O	ferromolibdenita
HMoO ₄	hidrogeno molibdato
H ₂ MoO ₄	ácido molíbdico
Eh	potencial redox
µg	micrograma
g	grama
PO ₄ ²⁻	ânion fosfato
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleotídio (forma reduzida)
Mo	molibdênio
Fe	ferro
NH ₄ ⁺	íon amônio
mL	mililitro
SO ₄ ²⁻	ânion sulfato
mg	miligrama
kg	quilograma
Cu	cobre
Zn	zinco
Pb	chumbo
Cr	crômio

Hg	mercúrio
Ni	níquel
Mo	molibdênio
B	boro
ha	hectare
L	litro
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HCl	ácido clorídrico
HNO ₃	ácido nítrico
H ₃ BO ₃	ácido bórico
B(OH) ₄	íon metaborato tetraédrico
BO ₂ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , BO ₃ ³⁻	íons boratos
OH ⁻	oxidrila
ATP	adenosina trifosfato
UDPG	uridina difosfato glicose
B(OH) ₃	hidróxido do boro
Zr	zircônio
Ta	tálio
V	vanádio
UV-visível	ultravioleta-visível
Al	alumínio
Ca	cálcio
Mg	magnésio
Y	ítrio
m	metro
cm	centímetro
mm	milímetro
w	watts