

A figura 11 demonstra o sinal de absorvância do molibdênio detectado na amostra.

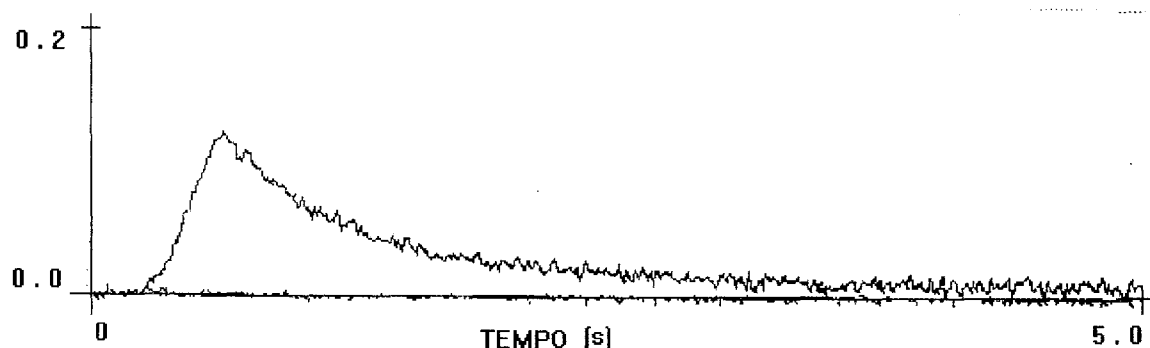


Figura 11. Sinal de absorvância da amostra.

Usando-se 2650°C como temperatura e 5 s como tempo de atomização, o resultado obtido foi o citado pela literatura: o molibdênio por ser um elemento de elevada temperatura de atomização apresenta um sinal bastante alongado (Dressler, 1994).

Observou-se que durante as determinações de molibdênio ocorre efeito de memória considerável. Portanto, a cada três leituras fez-se um condicionamento do forno (limpeza adicional, onde o programa de temperatura/tempo da tabela 2 foi executado sem adição de amostra) para prevenir alterações positivas do sinal de absorvância. Ainda, devido à temperatura de limpeza ser elevada e o tempo de limpeza relativamente longo, a vida útil do tubo de grafite diminui muito. Neste caso foi possível fazer-se somente 40 determinações por tubo. Baucells, et al. (1985), determinaram molibdênio em amostras de solo usando ácido nítrico como extrator e concluíram que o maior problema para a determinação deste elemento é a corrosão da camada pirolítica do tubo de grafite pelo ácido e a alta temperatura de atomização usada e, ainda que, depois de trinta determinações a

sensibilidade baixa 50%.

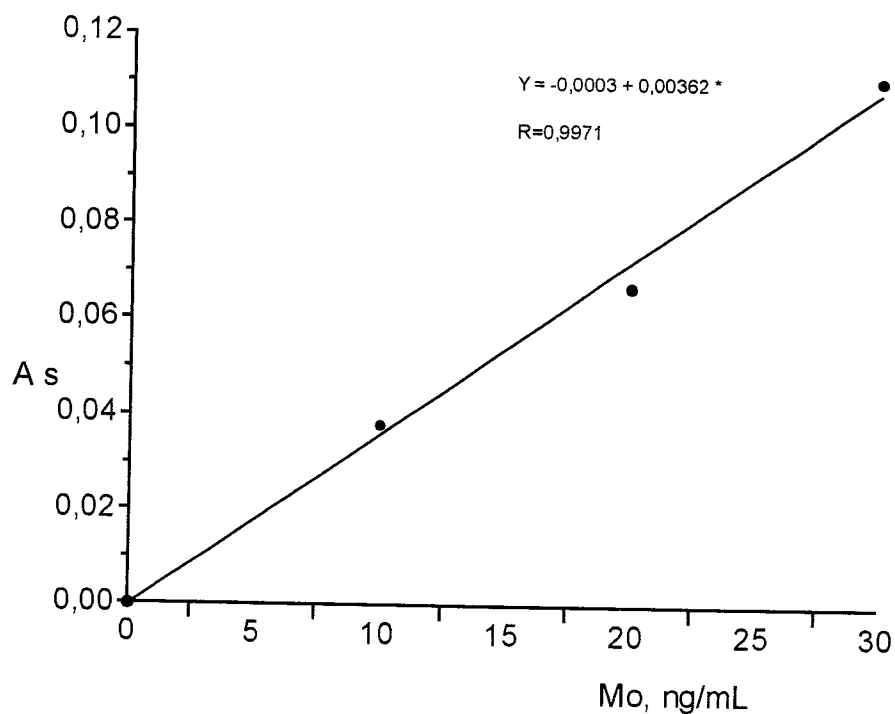


Figura 12. Curva analítica para determinação de molibdênio.

O limite de detecção do método foi calculado em $1,97 \text{ ng Mo.mL}^{-1}$ (3σ e $n = 10$) de acordo com a IUPAC (1978).

A massa característica (m_0) obtida foi de $26,2 \text{ pg}$ de Mo.

Para testar o tempo de extração do molibdênio com acetato de amônio 1 M utilizou-se amostra de fertilizante orgânico, coletado na terceira época de amostragem. Os resultados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Médias das concentrações de molibdênio disponível obtidas na amostra de fertilizante orgânico em diferentes tempos de agitação para extração

tempo (horas)	Concentração ($\mu\text{g Mo.g}^{-1}$)
03	$0,35 \pm 0,032$
05	$0,41 \pm 0,045$
07	$0,50 \pm 0,004$
15	$0,51 \pm 0,020$

$n = 2$, onde n é igual ao número de replicatas

Com base nos resultados da tabela 5 optou-se por fazer as extrações de molibdênio disponível em todas as amostras com tempo de agitação: de sete e quinze horas para efeitos de comparação. As concentrações de molibdênio disponível obtidas encontram-se nas tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de solo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

AMOSTRAS	Tempo de agitação (horas)	
	7	15
solo *	$0,19 \pm 0,002$	$0,19 \pm 0,002$
solo + uréia **	$0,36 \pm 0,014$	$0,33 \pm 0,014$
solo+ fertilizante orgânico **	$0,15 \pm 0,007$	$0,15 \pm 0,007$

$n = 2$

* = antes do cultivo

** = depois do cultivo

Comparando-se os resultados obtidos na tabela 6, pode-se dizer que o

solo que não recebeu tratamento possui um teor de molibdênio disponível acima do referido ($0,03\text{-}0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$) por Morsch (1991), porém, este mesmo teor está dentro da faixa de concentração ($0,1$ a $2,0 \mu\text{g.g}^{-1}$) citada por Tedesco (1985).

Tabela 7. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de fertilizante orgânico ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

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

n = 2

As amostras de fertilizante orgânico 1, 2 e 3 foram coletadas em épocas diferentes: agosto/92, julho/93 e março/94, respectivamente.

Tabela 8. Determinação da concentração de molibdênio disponível em amostras de lodo residual ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

AMOSTRAS	Tempo de agitação (horas)	
	7	15
lodo residual	$0,34 \mu\text{g Mo.g}^{-1} \pm 0,03$	$0,21 \mu\text{g Mo.g}^{-1} \pm 0,01$

4.1.2. Ensaio de recuperação

Na falta de padrões certificados para comprovar a exatidão do método

fez-se testes de recuperação do analito nas mesmas condições empregadas para determinar o molibdênio disponível, durante sete horas de agitação, obteve-se 80,3% de recuperação e para quinze horas 95,5% do analito foi recuperado.

Os resultados para o teste de recuperação encontram-se na tabela 9:

Tabela 9. Ensaio de recuperação do analito

Tempo de agitação	Amostra	Mo adicionado	Recuperação
7 horas	1	2,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$	80,3%
15 horas	2	2,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$	95,5%

4.1.3. Determinação da concentração de molibdênio total

Determinou-se, também, molibdênio total em amostras de fertilizante orgânico. Usou-se água régia como extrator e microondas doméstico como fonte de aquecimento, encontrando-se 2,6 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$ como média de quatro extrações. Para comparar este resultado, fez-se outra extração utilizando-se o mesmo extrator e amostra, porém o sistema de abertura de amostra à pressão foi o tipo Berghof, e a concentração média de molibdênio total foi de 2,7 $\mu\text{g Mo.g}^{-1}$.

Pode-se dizer que o uso de microondas é tão eficiente quanto o sistema Berghof, para extração de molibdênio total, sendo que no microondas, o tempo gasto é menor; no sistema Berghof extrai-se o molibdênio em duas horas e meia, no microondas este elemento é extraído em 120 s (3 x 40 s).

4.2. BORO

4.2.1. Determinação da concentração de boro disponível

De acordo com vários autores (Freire & Brasil Sobrinho, 1981; Bataglia & Raij, 1990; Corá, 1991), a extração com água quente é a que deve fornecer resultados mais representativos da quantidade de boro existente no solo em forma assimilável pelas plantas.

A figura 13 mostra a curva analítica para determinação de boro.

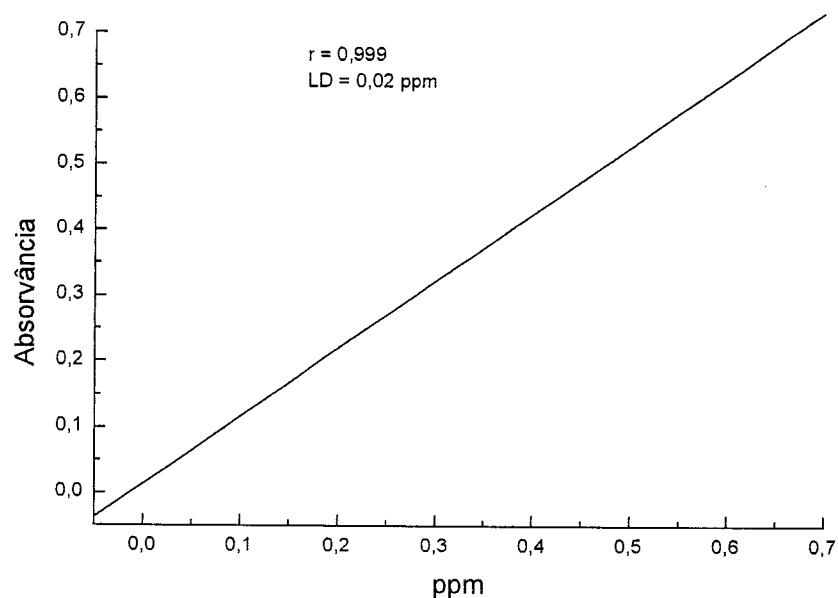


Figura 13. Curva analítica para determinação de boro.

A figura 14 representa o sinal de absorvância do complexo. O λ máximo obtido situou-se em 660 nm.

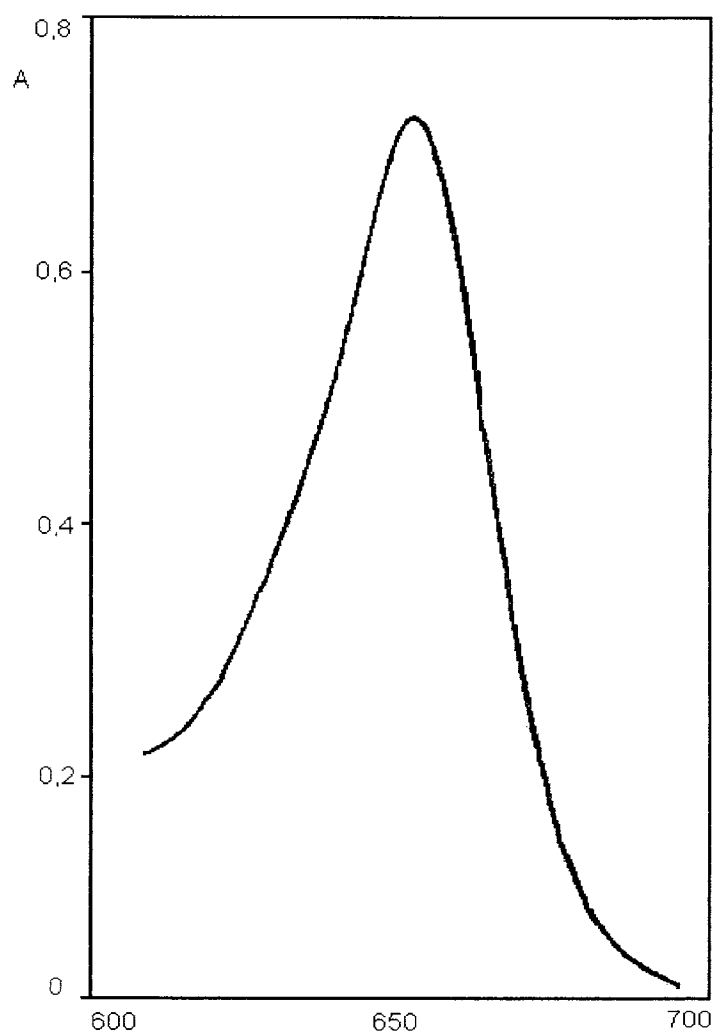


Figura 14. Sinal de absorvância do complexo (azul de metileno- BF_4)

Comparando-se os resultados entre a extração de boro no microondas e no Sistema Berghof observou-se que estes têm desempenhos semelhantes. Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10. Concentração de boro disponível em amostras de solo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Amostra	Sistema Berghof	Microondas
solo	$2,71 \pm 0,30$	$2,64 \pm 0,09$
solo + fertilizante orgânico	$1,07 \pm 0,34$	$1,51 \pm 0,68$
solo + uréia	$4,90 \pm 0,33$	$4,35 \pm 0,57$

Tabela 11. Concentração de boro disponível em amostras de fertilizante orgânico ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Amostra	Sistema Berghof	Microondas
fertilizante orgânico 1c	$3,91 \pm 0,12$	$3,93 \pm 0,33$
fertilizante orgânico 2c	$7,76 \pm 0,33$	$8,71 \pm 0,33$
fertilizante orgânico 3c	$12,99 \pm 0,67$	$10,14 \pm 1,68$

Tabela 12. Concentração de boro disponível em amostras de lodo residual ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Amostra	Sistema Berghof	Microondas
Resíduo sólido	$1,83 \pm 0,41$	$1,98 \pm 0,31$

Usando-se o procedimento com azul de metileno, observou-se neste trabalho que a prova em branco mostrou um sinal de absorvância relativamente alto, em média 0,24 nm. Isto foi comprovado por Vernon & Williams (1970).

As médias das determinações da concentração de boro disponível nas tabelas 10 e 11 demonstram que a eficiência do forno de microondas para extração de boro do solo e fertilizante, com água quente, é elevada, com desvio padrão relativamente baixo. Comparando-se com o sistema Berghof de abertura de amostras à pressão, as concentrações não apresentam diferenças significativas, mas levando-se em conta o fator tempo, o forno microondas extrai o boro em noventa segundos (três vezes de trinta segundos), enquanto que no sistema Berghof precisa-se de uma hora para se obter resultados semelhantes.

O limite de detecção do método foi de $0,02 \mu\text{g B.g}^{-1}$, e a faixa de linearidade ficou entre $0,02$ e $0,8 \mu\text{g B.g}^{-1}$.

Quanto ao preço de equipamentos, o forno microondas é, relativamente mais acessível do que o sistema Berghof de abertura de amostras à pressão. Uma vantagem adicional ao sistema de microondas, com as amostras em copo de teflon e extrator água quente, é que não se utiliza o sistema em refluxo, citado pela literatura (Vernon & Williams, 1970; Freire & Brasil Sobrinho, 1981) e que geralmente envolve material de vidro, correndo-se o risco de contaminação, por mais que se tenha o cuidado de usar vidros isentos de borossilicato. Ainda, como vantagem do uso de microondas, é que pode-se dispor de um maior número de copos de teflon, comparando-se com o que se usa no sistema Berghof, podendo-se, então, fazer extrações de um número muito maior de amostras de uma só vez.

Com base nos resultados da tabela 10, observa-se que o solo analisado antes de receber qualquer tratamento, e extração de boro disponível com água quente em forno de microondas e sistema Berghof, apresentou concentração

média de $2,71 \mu\text{g B.g}^{-1} \pm 0,30$ e $2,64 \mu\text{g B.g}^{-1} \pm 0,09$, respectivamente. Estes teores de boro são considerados adequados conforme classificação de Malavolta & Klienam (1985) para solos brasileiros, com este tipo de extrator. Dentro dos critérios adotados pelos autores, os solos que contêm menos de $0,1 \mu\text{g B.g}^{-1}$ apresentam baixo teor, entre $0,1$ e $0,3 \mu\text{g B.g}^{-1}$ apresentam teor médio, e valores maiores que $0,3 \mu\text{g B.g}^{-1}$ são ditos adequados.

O solo do canteiro 1 onde foi colocado fertilizante orgânico, foi analisado depois de ter sido plantado alface e realizada a colheita, tendo sido submetido à idênticas condições de extração e análise. Supõe-se que a concentração de $1,07 \pm 0,34$ e $1,50 \pm 0,68 \mu\text{g B.g}^{-1}$, respectivamente, foram menores do que aquelas do solo sem nenhum tratamento, porque as plantas assimilaram o boro do solo, uma vez que o fertilizante orgânico também analisado nas mesmas condições, apresenta concentração de boro disponível na faixa média de $3,91 \pm 0,12$ a $12,99 \pm 0,67 \mu\text{g B.g}^{-1}$.

O solo do canteiro 2, onde foi adicionado uréia, plantado alface e após a colheita, analisado por espectrofotometria UV-visível, mostrou uma concentração média de $4,90 \pm 0,33 \mu\text{g B.g}^{-1}$ (abertura no sistema Berghof) e $4,35 \pm 0,57 \mu\text{g B.g}^{-1}$ (abertura com microondas). Pode-se notar que houve aumento na concentração de boro disponível, mas ao mesmo tempo supõe-se que a planta não tenha assimilado o boro. Outra suposição é que um composto orgânico, tal como a uréia, possa aumentar a disponibilidade do micronutriente, uma vez que determinações de matéria orgânica realizadas nas amostras do solo utilizado para o plantio, revelaram teores de apenas 3,4%, valor considerado baixo, quando comparado aos referidos pela literatura (Berger & Pratt, 1963). O fertilizante orgânico apresenta em média 69,8% de matéria orgânica (Steiner et al., 1988) e esta é imprescindível para a disponibilidade do boro conforme pesquisadores (Berguer, 1963; Vernon, 1970; Turner, 1980).

O lodo residual, proveniente da produção de celulose, e gerado na estação de tratamento de efluente da indústria Riocell, também foi analisado, apresentando teores médios de boro entre $1,83 \pm 0,41$ e $1,98 \pm 0,32 \mu\text{g B.g}^{-1}$ para extrações no sistema Berghof e microondas, respectivamente. Observa-se que este lodo, após sofrer processo de maturação aumenta consideravelmente o teor de boro disponível, conforme resultado das análises deste trabalho.

Na falta de padrões certificados para comprovar o método, utilizou-se o procedimento do ensaio de recuperação, obtendo-se 98,84% de recuperação do analito com extração pelo microondas e 81,37% com extração pelo sistema Berghof. Com esses resultados, a extração com água quente em forno de microondas, mostrou-se mais apropriado do que o sistema Berghof para extração de boro nas amostras estudadas, com extrator água quente.

4.2.2 Determinação da Concentração de boro total

Pipetaram-se 5 mL dos extratos obtidos com H_3PO_4 85%, aquecimento no microondas e sistema Berghof, para copo de polietileno com 0,02 g de zinco metálico e 5 mL de água destilada/desionizada, deixando-se em repouso por 2 horas seguindo-se o procedimento conforme descrito para determinação de boro disponível no item 3.3.7.

Para determinação de boro total no extrato obtido com solução saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, usaram-se 5 mL do extrato, 5 mL de H_3PO_4 8 M, e 0,02 g de zinco em pó, deixando-se durante 2 horas em repouso e procedendo-se conforme item 3.3.7.

Conforme os resultados da tabela 13 pode-se observar que as médias das concentrações de boro total não são divergentes, apesar de se usar extratores e sistemas de aquecimento diferentes.

Tabela 13. Concentração de boro total em amostra de fertilizante orgânico ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

Extrator	Sistema de aquecimento	Concentração média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
H ₃ PO ₄ 85%	microondas	41,65 \pm 2,19
H ₃ PO ₄ 85%	sistema Berghof	39,90 \pm 17,44
Ba(OH) ₂ sol. saturada	mufla	41,77 \pm 0,74

Com o extrator H₃PO₄ 85% e sistema de aquecimento por meio de microondas, a média de quatro extrações foi de 41,65 $\mu\text{g B.g}^{-1} \pm 2,19$. Já para o mesmo extrator, porém sistema Berghof, houve necessidade de se fazer um maior número de extrações (seis), devido aos resultados serem distantes um do outro. Aplicou-se o teste Q, para verificar a possibilidade ou não de rejeição de algum dos resultados. Não se rejeitou nenhum dos resultados pois cada um apresentou Q menor do que 0,56, que corresponde a 90%.

A média de quatro extrações para Ba(OH)₂ foi de 41,77 $\mu\text{g B.g}^{-1} \pm 0,74$ valor muito semelhante aos obtidos com os demais extratores.

4.2.3. Secagem do lodo residual

Com relação ao tempo de secagem da amostra de lodo residual, levou-se dez minutos, utilizando-se o forno de microondas, ao passo que na estufa precisou-se de duas horas para se extrair o mesmo teor de umidade, o qual situou-se em torno de 75,4%.

5. CONCLUSÃO

5.1. MOLIBDÊNIO

Na determinação de molibdênio omitiu-se algumas condições recomendadas no conceito STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace): não foi usada plataforma de L'vov, e nem interrupção do fluxo de gás de proteção na etapa de atomização. Mesmo assim obteve-se uma boa sensibilidade. Com o extrator acetato de amônio 1 M para molibdênio disponível observou-se uma boa sensibilidade (m_0 igual a 26,2 pg de Mo), o que permitiu usar a temperatura de pirólise a 1800°C, e temperatura de atomização a 2650°C. O tubo de grafite recoberto piroliticamente, teve vida útil de 40 determinações, devido à alta temperatura de atomização para o molibdênio. Comprovou-se, também, que não há diferença significativa nos resultados em diferentes tempos de agitação (7 e 15 horas), para extração do molibdênio disponível, com este mesmo extrator, nas amostras analisadas. Assim, pode-se sugerir o uso do acetato de amônio 1 M para determinação de molibdênio disponível em amostras de solo e fertilizante orgânico, como rotina em laboratórios que trabalham com este tipo de material.

Com base nos resultados obtidos para a concentração de molibdênio nas amostras de solo (tabela 6), pode-se concluir que o valor obtido encontra-se dentro da faixa recomendada pela literatura para este micronutriente, em solos do estado do Rio Grande do Sul (Tedesco, 1985).

O fertilizante orgânico apresenta em média uma concentração razoável de molibdênio disponível (tabela 7). Observou-se, também, que o lodo residual apresentou quantidade inferior de molibdênio disponível. A partir disto, pode-se concluir que o lodo residual após passar pelo processo de compostagem, aumenta a concentração e disponibilidade deste elemento, pois o resultado da

tabela 8 indica teores menores de molibdênio neste material.

O solo adubado com uréia e analisado após a colheita da alface mostrou concentração maior do que o solo sem nenhum tratamento (tabela 6).

No solo em que foi colocado o fertilizante orgânico, plantada alface, e após a colheita feita a determinação de molibdênio disponível, foi encontrado um teor menor de molibdênio do que aquele que não recebeu nenhum tratamento (tabela 6). Com isto, pode-se deduzir que a hortaliça absorveu maior quantidade de molibdênio quando a adubação foi realizada com o fertilizante orgânico.

Na determinação da concentração de molibdênio total no fertilizante orgânico, encontrou-se um teor bem acima daquele encontrado para molibdênio disponível. Dito isto, pode-se afirmar que nem toda a quantidade deste elemento presente no fertilizante está na forma disponível.

5.2. BORO

O procedimento adotado para extração de boro disponível mostrou-se adequado para amostras de solo e principalmente fertilizante orgânico. Pelos resultados nas tabelas 10 e 11 pode-se observar que os sistemas de aquecimento testados apresentaram resultados semelhantes com desvio padrão relativamente baixo. Quanto ao fator tempo de extração, pode-se afirmar que o objetivo proposto de diminuição do mesmo, foi alcançado, tanto para boro disponível quanto para boro total, usando-se o forno de microondas como fonte de aquecimento e água quente como extrator. Num tempo total de aquecimento com microondas de 90 s (3 vezes de 30 s), extraiu-se boro disponível das amostras, enquanto que com sistema Berghof (convencional para extrações), e o mesmo extrator o tempo gasto foi de uma hora. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se, também, que o forno

microondas diminuiu em grande parte o tempo de extração do boro total (tempo total: 120 s; 3 x 40s) para as amostras em estudo, em relação aos outros dois sistemas utilizados, tornando-se, assim, viável para uso de rotina em laboratórios analíticos.

Apesar da técnica de determinação de boro por espectrofotometria UV-visível mostrar-se adequada para as amostras em questão, observou-se sempre, no decorrer das análises, uma absorvância relativamente alta para a prova em branco.

A determinação da concentração de boro disponível por espectrofotometria UV-visível com azul de metileno é aplicável para amostras de solo e fertilizante orgânico, uma vez que foi testada pelo ensaio de recuperação do analito obtendo-se valores de 81,37% para o sistema Berghof e 98,84% para o microondas.