

A DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL E DO TEOR SOLÚVEL,
EM DIVERSAS SOLUÇÕES, DE MOLIBDÊNIO DO SOLO¹

R.A. Catani²
J.C. Alcarde²
P.R. Furlani³

RESUMO

O presente trabalho relata os métodos e técnicas de determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções, do molibdênio do solo. O extrato do solo para a determinação do teor total de molibdênio foi preparado atacando-se as amostras com água régia, ácido sulfúrico (1 + 1) e ácido perclórico (1 + 1). Em seguida o molibdênio foi determinado pelo método colorimétrico do tiocianato.

A extração do teor solúvel de molibdênio do solo, com diversas soluções extratoras, mostrou que talvez uma solução 0,03 N de NH_4F em H_2SO_4 0,1 N, possa ser usada em análises de rotina para extração do molibdênio do solo, em substituição aos extratores e às técnicas mais morosas, utilizadas para se avaliar o teor de molibdênio solúvel.

INTRODUÇÃO

Uma vez estabelecida a essencialidade do molibdênio como nutriente dos vegetais superiores por ARNON & STOUT(1939), a pesquisa e o número de trabalhos publicados sobre o citado elemento, em plantas e em solos, vem aumentando consideravelmente, conforme se pode verificar na ampla revisão bibliográfica feita por diversos autores (BORYS & CHILDERS, 1962; ALBRIGO, SZATRANEK & CHILDERS, 1965; JOHNSON, 1966).

¹ Entregue para publicação em 28/11/1970.

² Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz"-USP

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e atualmente Engenheiro Agrônomo do Instituto Agrônomo de Campinas.

No solo, de acôrdo com diversos autores (DAVIES, 1956; REISENAUER & OUTROS, 1962; e JOHNSON, 1966) o molibdênio apresenta-se na forma do íon molibdato adsorvido ao complexo coloidal, como constituinte da matéria orgânica e ainda em formas solúveis, em determinadas soluções.

O teor total de molibdênio no solo é variável. ROBINSON & OUTROS (1951) encontraram, em solos dos Estados Unidos, concentração de 0,6 a 3,5 ppm. Em trabalho posterior, ROBINSON & ALEXANDER (1953) concluíram que o valor médio obtido em 500 análises foi de 2,5 ppm de Mo. Segundo BEAR (1954) êsse teor varia entre 1 a 3 ppm, enquanto JACKSON (1958) cita de 1 a 10 ppm a variação na concentração dêsse elemento no solo. MITCHELL (1964) menciona um conteúdo de Mo de 0,1 a 5 ppm, como sendo normal para o teor total.

Para a determinação do teor total de molibdênio no solo, REISENAUER (1965) emprega água régia e ácido perclórico para a digestão da amostra, seguida da determinação colorimétrica pelo método do tiocianato. No entanto, pode-se utilizar a fusão da amostra de solo com carbonato de sódio anidro, em cadinho de platina, seguida da determinação colorimétrica pelo método do ditíol, conforme descreve GLÓRIA (1964).

Para a determinação do teor solúvel de molibdênio no solo, são empregadas várias soluções extratoras, mas a que tem sido mais utilizada é a solução de oxalato ácido de amônio de pH = 3,3, conhecida como "solução de Tamm" (REISENAUER, 1965; JOHNSON, 1966; MASSEY, LOWE & BAILEY, 1967), e que foi proposta por Grigg em 1953, conforme cita REISENAUER (1965).

O presente trabalho foi executado com o objetivo de contribuir para o esclarecimento de métodos e técnicas adequados para a determinação do teor total de molibdênio do solo, mediante o seu ataque por via úmida, e para a extração do citado elemento, com diversas soluções, seguida de sua determinação colorimétrica.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material empregado constituiu-se de três amostras provenientes do horizonte Ap dos solos: Latossólico rômico, Podzólico de Lins e Marília, var. Lins e Podzólico Vermelho-Amarelo orto.

As amostras, devidamente coletadas para análise de micronutrientes, foram secas ao ar, peneiradas através de peneira de plástico de malha fina e, em seguida, moídas em gral de ágata.

Métodos

Reativos

Dentre os reativos usados merecem menção os seguintes:

Solução padrão "estoque" de molibdênio - Dissolver 0,2522 g de Na_2MoO_4 p.a. em água desmineralizada, transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume. Esta solução contém 100 microgramas de Mo por mililitro.

Solução padrão "de uso" de molibdênio - Diluir 10 ml da solução estoque (100 microgramas de Mo/ml) a 1 litro com água desmineralizada. Esta solução contém 1 micrograma de molibdênio por mililitro.

Solução de HCl 6 N (destilado) contendo 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Mistura de solventes - Misturar partes iguais, em volume, de álcool isobutilico e tetracloreto de carbono.

Solução de ácido cítrico a 50%.

Solução de KCNS a 30%.

Solução de cloreto estanoso a 40%.

Solução extratora de oxalato ácido de amônio (solução de Tamm) - Dissolver 24,9 gramas de oxalato de amônio, $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 12,6 gramas de ácido oxálico, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em água desmineralizada e completar o volume a 1 litro.

Solução extratora de H_2SO_4 0,1 N.

Solução extratora 0,03 N de NH_4F em H_2SO_4 0,1 N - Transferir 1,111 gramas de fluoreto de amônio para balão volumétrico de 1000 ml, dissolver e completar o volume com ácido sulfúrico 0,1 N. Conservar em recipiente de plástico.

Solução extratora de ácido oxálico 0,1 M - Dissolver 12,607 gramas de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água desmineralizada e completar o volume a 1 litro.

Método de determinação

O método empregado para a determinação do molibdênio foi o colorimétrico, conhecido como "método do tiocianato de potássio" (SANDELL, 1959; GLÓRIA, 1963).

Estabelecimento da curva padrão

a) Transferir alíquotas de 10 ml de solução de HCl 6 N, contendo 0,05% de $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para funis de separação de 125 ml.

b) Juntar 0,0 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 4,0 e 6,0 ml da solução padrão, que contém 1 micrograma de molibdênio por mililitro e adicionar água desmineralizada até obter um volume total de solução de 45 ml, aproximadamente.

c) Adicionar 4 ml da mistura de solventes e agitar vigorosamente cada funil durante 2 minutos.

d) Esperar as fases se separarem e retirar a fase orgânica.

e) Adicionar, pela ordem e seguidos de agitação, 1 ml da solução de KCNS a 30%, 1 ml da solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 40%, 3,0 ml (exatos) da mistura de solventes e agitar vigorosamente cada funil durante 2 minutos.

f) Esperar a separação das fases, drenar o solvente para tubos de colorímetro Klett-Summerson e proceder a leitura, usando filtro nº 47, contra prova em branco.

g) Obter a curva relacionando o valor da absorbância com o da concentração das soluções e ou calcular uma equação de regressão.

Determinação do teor total de molibdênio no solo

a) Transferir 1,0000 g da amostra de solo, devidamente preparada, para balão Kjeldahl de 100 ml e adicionar, pela ordem, 6 ml de HCl concentrado, 2 ml de solução de HNO_3 concentrado e 5 ml de solução de H_2SO_4 (1 + 1).

b) Aquecer gradativamente durante 15-20 minutos até cessar a reação da água régia e, finalmente, até quase secar;

c) Adicionar 2 ml de solução de HClO_4 (1 + 1) e deixar aquecer até total eliminação de ácido perclórico, o que se conhece pela paralização da saída de fumos brancos;

d) Adicionar 4 a 5 porções de 5 ml de HCl (1 + 3), sucessivamente, para auxiliar a transferência do material sólido para o funil e filtrar por papel Whatman nº 1, ou S & S 589 faixa branca;

e) Receber o filtrado em funil de separação de 125 ml e lavar o Kjeldahl e o papel de filtro com 3 a 4 porções de 5 ml de solução de HCl (1 + 9);

f) Adicionar aos funis, contendo os extratos de solo, 2 ml da solução de ácido cítrico a 50%, e prosseguir como descrito no estabelecimento da curva padrão, do item c até f;

g) Calcular o teor total de molibdênio (em ppm) no solo através da curva padrão.

Determinação do teor solúvel de molibdênio, utilizando a solução de oxalato ácido de amônio, como extrator.

Usando como extrator a "solução de Tamm", a técnica empregada foi, com pequenas modificações, a descrita por REISE NAUER (1965), que é a seguinte:

a) Transferir 25,0 gramas de solo para frasco de Erlenmeyer de 500 ml, adicionar 250 ml da solução de Tamm e agitar durante 8-10 horas;

b) Filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1, previamente umedecido com HCl 6 N, refiltrando os primeiros 10-15 ml do filtrado;

c) Transferir uma alíquota de 100 ml para cápsula de porcelana ou copo de 250 ml, aquecer até secar e, depois de seco, colocar o resíduo no forno durante 3-4 horas à temperatura de 450°C, com a finalidade de destruir o oxalato;

d) Dissolver o resíduo em 10 ml de solução de HCl 6 N e transferir quantitativamente a solução para o funil de separação de 125 ml, lavando-se o recipiente com água desmineralizada.

e) Seguir daqui por diante, os itens c, d, etc. até f, descritos em estabelecimento da curva padrão.

Determinação do teor solúvel de molibdênio, utilizando-se as demais soluções extratoras.

Empregando-se como solução extratora H_2SO_4 0,1 N ou 0,03 N de NH_4F em H_2SO_4 0,1 N ou ácido oxálico 0,1 M, a técnica adotada foi a seguinte:

a) Transferir 20,0 gramas da amostra de solo para frasco de Erlenmeyer de 300 ml;

b) Adicionar 100 ml da solução extratora, agitar durante 15 minutos e filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1, previamente umedecido com solução de HCl 6 N;

c) Transferir uma alíquota de 40 ml para copo de 250 ml e aquecer até secar;

d) Adicionar água régia (2 ml de HNO_3 + 6 ml de HCl, quando os extratos foram preparados com solução de ácido sulfúrico 0,1 N e com solução 0,03 N de NH_4F em H_2SO_4 0,1 N; e 3 ml de HNO_3 + 9 ml de HCl, quando preparado com solução de ácido oxálico 0,1 M) e aquecer gradativamente até secar;

e) Adicionar 5 ml de solução de HCl (1 + 5), 1 ml de solução de $HClO_4$ e aquecer até quase secar (isto é, até o aparecimento de um resíduo verde azulado);

f) Adicionar 10 ml de solução de HCl (1 + 5) e aquecer até completa dissolução do resíduo;

g) Transferir quantitativamente a solução para funil de separação, lavando-se o copo três vezes com 5 ml de solução de HCl (1 + 5);

h) Seguir o método conforme descrição no estabelecimento da curva padrão do item c até f.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos referentes à determinação do teor total de Mo nas três amostras de solos são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Teores médios, em ppm, de molibdênio total em diversos solos

Solos	ppm de Mo (Média de 5 repetições)
Latosólico roxo	2,28 ± 0,08
Podzólico de Lins e Marília var. Lins	1,04 ± 0,04
Podzólico Vermelho-Amarelo orto	0,41 ± 0,06

Os resultados obtidos concernentes à determinação do teor de Mo solúvel em diferentes soluções extratoras acham-se descritos no Quadro 2.

QUADRO 2 - Teores em ppm de Mo solúvel em diferentes soluções extratoras

Solos	Soluções extratoras			
	H ₂ SO ₄ 0,1N	0,03N de NH ₄ F em H ₂ SO ₄ 0,1N	ácido oxálico 0,1 N	oxalato de amônio, pH = 3,3
	ppm Mo	ppm Mo	ppm Mo	ppm Mo
Latosólico roxo	0,16	0,18	0,12	0,25
Podzólico de Lins e Marília var. Lins	0,09	0,11	0,07	0,10
Podzólico Vermelho-Amarelo-orto	0,13	0,14	0,09	0,18

Os dados do Quadro 1 referentes ao teor total permitem afirmar que a precisão do método descrito é razoável levando-se em conta os valores da média e do desvio padrão da média. Deve ser salientado que o estabelecimento das técnicas descritas, para a determinação do teor total, só foi possível após numerosas tentativas.

Quanto à capacidade das diversas soluções utilizadas para extrair o molibdênio das amostras de solos estudadas, a solução de oxalato ácido de amônio, pH = 3,3 (solução de Tamm) foi a mais eficiente. No entanto, considerando-se que a citada solução é relativamente concentrada, o que dificulta a eliminação posterior do ânion oxalato, e que o tempo de agitação é de 6 a 8 horas, pode-se concluir que a solução de NH_4F 0,03 N em H_2SO_4 0,1 N apresenta uma eficiência razoável na extração do molibdênio, levando em conta que a agitação foi apenas de 15 minutos.

As soluções cujos solutos são substâncias constituídas de ânions complexantes de ferro e de alumínio (oxalato, fluoreto, etc.) são, em geral, mais eficientes na extração de molibdênio, na forma de molibdato e de fósforo, na forma de fosfato.

CONCLUSÕES

a) O uso de água régia, ácido sulfúrico (1+1) e ácido perclórico (1 + 1) para ataque do solo, visando a determinação do teor total de molibdênio, pelo método colorimétrico do tiocianato, permite o desenvolvimento de uma técnica rápida e satisfatória;

b) a solução 0,03 N de NH_4F em H_2SO_4 0,1 N, pode ser usada em análises de rotina para a extração do molibdênio solúvel do solo, uma vez que o método e as técnicas são simples;

c) um estudo mais amplo, envolvendo solos deficientes e solos bem providos de molibdênio, deve ser conduzido a fim de se estabelecer correlações entre o teor solúvel de molibdênio no solo e o seu teor na planta cultivada e ou a resposta da cultura à aplicação de molibdênio como fertilizante.

SUMMARY

The determination of total and extractable molybdenum in soils by acid ammonium oxalate solution (Tamm's solution), by 0.1 N sulfuric acid solution, by 0.03 N ammonium fluoride

in 0.1 N sulfuric acid, solution and by 0.1 N oxalic acid solution are described.

The extraction of soil molybdenum by the 0.03 N ammonium fluoride in 0.1 N sulfuric acid solution seems to be indicated for routine determinations of "soluble" molybdenum since the method is simple and rapid.

LITERATURA CITADA

- ALBRIGO, L.G., SZAFRANEK, R.C. & CHILDERS, N.F. 1965 -The Role of Molybdenum in Plants and Soils. Horticulture Department. Rutgers - The State University. New Brunswick, 285 pp.
- ARNON, D.I. & STOUT, P.R., 1939 - Molybdenum as an essential element for higher plants. Plant Physiol. 14:599-602.
- BEAR, F.E., 1954 - Trace elements. Progress report in research with particular reference to New Jersey soils. J. Agr. and Food Chem. 2: 244-251.
- BORYS, M.W., & CHILDERS, N.F., 1962 - The Role of Molybdenum in Plants and Soils. (A bibliography with abstracts). Horticulture Depart. Rutgers - The State University. New Brunswick, 344 pp.
- DAVIES, E.B., 1956 - Factors affecting molybdenum availability in soils. Soil Sci., 81: 209-221.
- GLÓRIA, N.A., 1963 - Sobre uma modificação na determinação de molibdênio em plantas. Anais da ESALQ, 20: 3-12.
- GLÓRIA, N.A., 1964 - O Método Colorimétrico do Ditiol na Determinação do Molibdênio - Tese de Doutorado apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" (mimeografado), 109 pp.
- JACKSON, M.L., 1958 - Soil Chemical Analysis. Prentice Hall, Inc. Engelwood Cliffs, N.J.
- JOHNSON, C.M., 1966 - Molybdenum. Em: Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Editado por H.D. Chapman. Univ. of California, pp. 286-301.

- MASSEY, H.F., LOWE, R.A. & BAILEY, H.H., 1967 - Relation of extractable molybdenum to soil series and parent rock in Kentucky. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 200-202.
- MITCHELL, R.L., 1964 - Trace Elements in Soils. Em: Chemistry of the Soil. Edit. por F.E. Bear. Reinhold Publishing Corp. New York, pp. 320-368.
- REISENAUER, H.M., 1965 - Em: Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Editado por American Society of Agronomy. Inc., Publisher Madison. Wisconsin USA. pp. 1050-1057.
- ROBINSON, W.O. et al, 1951 - Availability of molybdenum as influenced by liming. Soil Sci. 72: 267-274.
- ROBINSON, W.O. & ALEXANDER, L.T., 1953 - Molybdenum content of soils. Soil Sci., 75: 287-291.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3th ed., New York, Interscience Publishers Inc., 1032 pp.