

quantidades de boro.

Segundo Ritas & Melida (1978), o boro adsorvido constitui-se em um regulador. Graças a isto, a concentração deste na solução do solo se mantém, fazendo com que as perdas por drenagem sejam reduzidas.

Rhoades et al. (1970), citam que os três principais sítios de adsorção do boro no solo são: hidróxido de ferro e alumínio recobrindo ou associado com minerais de argila; óxido de ferro e alumínio no solo e minerais de argila tipo micácio, embora todos os minerais de argila apresentem alguma capacidade de retenção.

2.2.3. IMPORTÂNCIA DO BORO PARA AS PLANTAS

Conforme Burkman et al. (1987), o boro é um elemento essencial para a nutrição e o crescimento normal da planta. A função fisiológica do boro ainda não é completamente conhecida. Acredita-se que esteja envolvido no metabolismo de proteínas, na síntese de pectina, no manejo da água no interior da planta, na síntese de adenosina trifosfato (ATP), no deslocamento de açúcares, no processo de frutificação e floração, no desenvolvimento do estágio de frutificação e floração e no crescimento do pólen (Mortevedt et al., 1972).

O boro desempenha importantes funções em processos biológicos vegetais, entre as quais, citam-se algumas de grande relevância tais como: germinação, divisão celular, metabolismo do nitrogênio, absorção de sais, movimento e ação de hormônios, metabolismo de substâncias pépticas e da água (Russel, 1957).

Certos pesquisadores (Dechen et al., 1991; Chen et al., 1989; Mergel & Kirby, 1987) atribuem várias funções para o boro, dentre elas:

a) metabolismo de carboidratos e transporte de açúcares através das

membranas;

b) síntese de ácidos nucleicos (DNA, RNA) e de fitohormônios;

c) formação de paredes celulares;

d) divisão celular.

Segundo Goward & Wiederkkehr (1963) e Kabata-Pendias & Pendias (1986), a importância metabólica do boro para as plantas é reconhecida por ser a mais significativa fonte de deslocamento de açúcares, pois o complexo poliédrico borato é mais móvel do que as moléculas polares do açúcar.

Na tabela 1 estão representados os micronutrientes suas funções e as principais espécies químicas que participam das plantas.

Tabela 1. Funções e espécies químicas de micronutrientes nas plantas.

Elemento	Funções	Espécie Química
B	Transporte de carboidratos, coordenação com fenóis	Íon borato; não se conhecem compostos orgânicos em que o B participe
Cl	Fotossíntese	Cloreto, alcalóides
Cu	Enzimas, fotossíntese	Polifenoloxidase, plastocianina
Fe	Grupo ativo em enzimas e em transportadores de elétrons	Citocromo, ferredoxina, catalase, síntese da porfirina redutase do nitrato, do nitrito e do sulfito
Mn	Fotossíntese metabolismo do ácido carboxílico	Manganina
Mo	Fixação do N ₂ , redução de nitrato	Redutase do nitrato, nitrogenase
Zn	Enzimas	Anidrase carbônica

Fonte: Hewitt & Smith 1975 (adaptado por Dechen et al., 1991)

O transporte de boro à longa distância da raiz até a parte aérea, via xilema, está relacionado com o fluxo de massa. No floema, este elemento é suficientemente móvel para satisfazer a demanda dos frutos em crescimento, mas o transporte à longa distância é devido à permeabilidade da membrana plasmática (Marschner, 1986).

Malavolta (1976) cita que o boro é um elemento formador do complexo com o ácido 6-fosfoglicônico, uma das vias para o desdobramento do açúcar, formando complexos de ácido bórico com carboidratos.

Pesquisas realizadas entre os anos de 1953 a 1956 revelaram que o boro é primeiramente, requisitado para o crescimento de pontos apicais, bem como na divisão celular. Realizaram-se estas pesquisas com culturas de alfafa, repolho e feijão, e isto prova que a quantidade de boro necessária, varia de acordo com a espécie, idade, tamanho da planta e tipo de solo (Mortevedt et al., 1972).

Christo & Santos (1990) investigaram o efeito do gesso e do boro na produção de mudas de *Eucalyptus citriodora* Hook. Para tal, utilizaram solo da unidade de mapeamento de São Pedro do Sul/RS, encontrando $0,01 \mu\text{g B.g}^{-1}$ e concluíram que a dose ideal de boro para esta cultura seria de $0,075 \mu\text{g B.g}^{-1}$.

O boro é necessário para a atividade meristemática, provavelmente pela promoção da síntese da uracila, base necessária para síntese de RNA e proteínas, além de ser precursora da UDPG (uridina difosfato glicose), que é essencial para síntese da sacarose (Carvalho, 1991). Também está envolvido na síntese da lignina e sua ausência conduz à formação de compostos intermediários da mesma e outros compostos fenólicos, os quais afetam a absorção de íons. De acordo com estes autores, na deficiência de boro, os grupos hidroxílicos dos compostos fenólicos estão livres para reagir com compostos da membrana, afetando sua permeabilidade. Desta forma, o cobre, mesmo sendo transportado sob a forma de quelato, teria seu transporte reduzido

a nível de membrana, em ausência de boro (Pilbeam & Kirkby, 1983).

Dugger & Palmer (1985) citados por Carvalho (1991) verificaram menor síntese de celulose com a carência de boro em fibras de algodão.

2.2.4. ABSORÇÃO DO BORO

De acordo com Ritas & Melida (1978) a absorção do boro pelas raízes das plantas difere muito das outras formas aniônicas, em vários aspectos. Na solução do solo, que fica em volta da raiz, este elemento existe na forma não ionizada e é absorvido como tal. Muitos autores afirmam que a absorção do boro, pela raiz consiste de diferentes fases. No processo metabólico, esta absorção é menor, principalmente, no fluxo de água da raiz, e é proporcional à sua concentração no fluxo de água. A temperatura também influencia na absorção do boro, fazendo com que esta aumente nos períodos mais quentes (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Para Keren & Bingham (1985) o pH do solo é um dos mais importantes fatores que influencia na absorção do boro pelas plantas. Estudos realizados com o pH do solo, demonstram que existe uma relação negativa na ocorrência de boro na planta, quando o pH do solo é superior a 6,5. Como as plantas obtêm boro através da solução do solo, estes resultados indicam que a distribuição deste elemento, entre a fase líquida e a fase sólida, é extremamente dependente do pH do mesmo.

Touchton et al. (1980) conduziram experimentos em quatro locais com cultura de soja e quatro doses de boro (0,0; 0,56; 1,12; e 2,24 kg B.ha⁻¹) e verificaram o aumento na concentração de boro no solo após aplicação das doses.

Conforme Kiehl (1985), as formas iônicas em que o boro é absorvido pelas plantas são: $B_2O_7^{2-}$, $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} ou BO_3^{3-} .

A principal espécie química na solução do solo é o ácido bórico, seguido de $B(OH)_3$. O boro absorvido é correlacionado com a concentração de $B(OH)_3$ na solução; esta absorção é considerada por ter o processo físico regulado pelo gradiente de concentração do boro. A distribuição deste entre solúvel e adsorvido depende principalmente da relação entre o boro total e o número de sítios de adsorção por unidade de peso do solo e, também, da mistura contida nele (Keren & Bingham, 1985).

Segundo Gupta (1973) citado por Carvalho (1991), o nitrogênio afeta, substancialmente, a absorção de boro pelas plantas, de tal forma que a aplicação de nitrogênio reduz o nível foliar de boro, inclusive minimizando a severidade do sintoma de toxicidade que possa o micronutriente provocar.

2.2.5. DISPONIBILIDADE

A principal forma de boro disponível presente no solo é proveniente de sedimentos marinhos ou de resíduos de plantas. Conseqüentemente, algum boro contido em minerais ocorre naturalmente em rochas ígneas sem valor nenhum para as plantas, enquanto que o boro contido em argilas marinhas é apreciavelmente disponível. Este, na forma disponível, é facilmente lixiviado do solo e, como conseqüência disso, os solos ácidos geralmente tem baixo teor de boro solúvel, para este autor, a matéria orgânica é uma considerável fonte de boro, que é liberado gradualmente pelos microorganismos do solo (Mortevedt et al., 1972).

Para Walsh & Beaton (1973) a principal forma de disponibilidade de boro no solo inclui aquela contida na forma adsorvida, a que está na fração mineral e a que está associada na matéria orgânica.

O boro no solo é o elemento de maior mobilidade, entre os micronutrientes. Acompanha o movimento do fluxo da água, em zonas úmidas,

sendo lixiviado para as partes mais profundas da terra, enquanto que, em solos quentes e úmidos ou regiões áridas e semiáridas, o boro, provavelmente, concentra-se no horizonte superficial. Geralmente, a retenção deste é maior nos sesquióxidos do que nos argilo minerais, e nos hidróxidos de alumínio, é mais efetivo do que nos de ferro (Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

Segundo Sims & Bingham (1968), a retenção de boratos envolve, provavelmente, a reação desses íons com a superfície de hidróxidos, provocando o efeito estérico do complexo diol borato. O ácido bórico (pK 9,24) é fracamente ionizado neste sistema entretanto, o diol borato é formado (Walsh & Beaton, 1973).

Na figura 6 está representada a formação do diol borato:

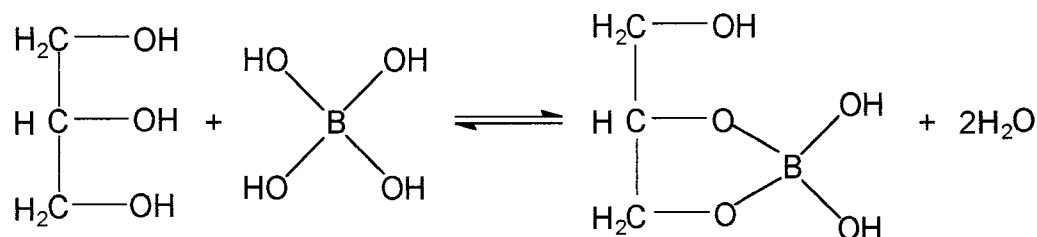


Figura 6. Formação do diol borato. Fonte: Walsh & Beaton (1973).

Conforme Sims & Bingham (1968), o equilíbrio desta reação é deslocado para a direita quando o pH do sistema aumenta. Além do pH e matéria orgânica, a textura e a lixiviação do solo também influenciam na disponibilidade do boro para a planta (Olson & Berger, 1946).

Solos ácidos, bem intemperizados, apresentam baixos teores de boro, enquanto que solos salinos podem conter teores tóxicos (Tedesco et al., 1985).

Segundo Walsh & Beaton (1973), os complexos formados no solo

incluem os compostos orgânicos e os óxidos hidratados de alumínio e ferro.

A matéria orgânica fixa o boro no solo. Em compensação, a quantidade maior deste elemento que está disponível para as plantas, está associado a ela. Esta se decompõe facilmente em solos úmidos, mas a decomposição diminui muito nos períodos secos, sendo uma das razões para a deficiência de boro nos períodos de pouca chuva (Turner, 1980). A matéria orgânica é parte ativa do solo. Embora muitos solos cultivados, contenham somente de 1 a 5% de matéria orgânica, esta pequena quantidade pode modificar significativamente as suas propriedades. Grande parte do boro total no solo está associado à matéria orgânica, no entanto, este pode ser liberado para a solução do solo na forma disponível para as plantas pela atividade microbiana (Berger & Pratt, 1963).

Para Vernon & Williams (1970), os solos arenosos possuem baixa quantidade de matéria orgânica. Como consequência disto, o teor de boro nestes, é mais baixo do que nos argilosos; o boro na forma inorgânica assimilável provém da intemperização dos minerais que o contém e das substituições isomorfas do silício. Nos minerais silicatados este elemento encontra-se na forma de borato (Tedesco et al., 1985).

A lixiviação do boro por intemperização é aproveitada por microorganismos e plantas que passam-no para a forma orgânica na qual fica temporariamente fixado até que se processe a sua mineralização.

Para Marconi et al. (1980), a água da chuva também contém boro e poderia ser considerada uma fonte secundária deste. Embora em teores bem menores, o solo poderia se beneficiar, considerando-se o volume de precipitação num período de tempo relativamente amplo.

2.2.6. DEFICIÊNCIA DE BORO

Malavolta & Kliemann (1985) atribuem a deficiência de boro em solos conforme o que segue:

- “a) solos formados a partir de rochas ígneas ácidas;
- b) lixiviados ácidos e trufas ácidas;
- c) neutros alcalinos ou com calcário;
- d) com baixo teor de matéria orgânica;
- e) com excesso ou pouca chuva;
- f) onde há alta intensidade luminosa;
- g) com muito adubo nitrogenado;
- h) com muito adubo fosfatado;
- i) com muito potássio;
- j) com calagem excessiva ou mal feita.”

A deficiência de boro ocorre mais freqüentemente em regiões úmidas, ou altamente lixiviadas, solos ácidos, orgânicos e alcalinos ou em solos calcários (Mortevedt et al., 1972).

Segundo Jackson (1976) o excesso de calagem acentua a deficiência de boro porque a fixação do elemento aumenta na forma insolúvel na água com o aumento do pH.

Fox (1968) observou que em solos alcalinos ricos em cálcio diminui a absorção do boro.

Mitchell (1965) e Bradford (1966), citados por Buzzeti (1991), se referem ao nível crítico de deficiência de boro, extraído com água quente, como próximo de $0,5 \mu\text{g B.g}^{-1}$ para vários solos.

Cox & Kamprath (1972) citam que o nível crítico de boro, usando-se água quente como extrator situa-se entre $0,1$ e $0,7 \mu\text{g B.g}^{-1}$.

Normalmente, solos originados de rochas maciças são pobres em boro, excluindo-se os que contém quantidades consideráveis de turmalina (Dantas, 1991).

No Brasil, a deficiência deste elemento tem se intensificado à medida que o reflorestamento com eucalipto tem avançado para as áreas de cerrados cujos os solos são, em geral, profundamente intemperizados e apresentam elevada permeabilidade. Nessas áreas, o regime de precipitação é geralmente caracterizado por um período de seca prolongada. Como a movimentação do boro é altamente dependente do teor de umidade do solo, normalmente, durante a estiagem, ocorre restrição na disponibilidade de boro para a planta (Novelino, 1982).

Conforme Salet et al. (1990), existem muitas controvérsias entre os pesquisadores quanto à deficiência de zinco e boro nos solos do Rio Grande do Sul, mas todos concordam que ocorrem respostas diferenciadas de acordo com as condições do meio ambiente, exigências das culturas e tipos de solo.

Guterres (1986), analisando 634 amostras de solos do Rio Grande do Sul para verificar a disponibilidade de boro para as plantas e usando o extrator Mehlich-1, chegou a conclusão que 55% das amostras apresentaram teor menor do que $0,5 \mu\text{g B.g}^{-1}$ considerando como nível crítico para o micronutriente em questão.

2.2.7. TOXICIDADE

Para Sanchelle (1969), normalmente a concentração de boro em solos aráveis não chega a atingir níveis que possam ser considerados tóxicos para as plantas. A adição de fertilizantes no solo, entretanto, pode levar a um aumento destes níveis. Em regiões áridas e semiáridas a toxicidade por boro em solos causa mais problemas do que a deficiência deste elemento. Esta toxicidade é causada pelos altos teores de boro nestes solos ou pela água de irrigação. O excesso de boro também é encontrado em solos salinos e em áreas com pouca drenagem (Keren & Bingham, 1968).

Conforme Burkman et al., (1987) existem cinco possibilidades que podem causar toxicidade e ou acumulação de boro no solo:

- 1) quando o solo deriva de fontes materiais com altas concentrações de boro;
- 2) solos irrigados com água contendo altos teores de boro;
- 3) solos superfertilizados com boro comercial;
- 4) solos receptores de combustíveis fósseis como cinza de carvão;
- 5) solos usados como depósito de material contendo boro.

A toxicidade para as plantas ocorre geralmente quando a concentração de boro excede a $200 \mu\text{g B.g}^{-1}$. Entretanto, este valor é dependente da espécie vegetal, idade e tamanho da planta (Sanchelle, 1969).

2.2.8. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE BORO

D'Alessio, Guido & Bandin (1980), compararam procedimentos entre o azul de metileno e o metiltionina para determinar boro em amostras de água e concluíram que o azul de metileno possui maior sensibilidade.

Luguera, Madrid & Cámara (1991) realizaram um estudo combinando modificadores químico com tubo de grafite pré tratado para determinar boro por espectrometria de absorção atômica forno de grafite (EAA-FG), os modificadores utilizados foram Ni, Pd e ácido ascórbico, os tubos foram pré tratados com elementos formadores de carbeto como Zr, Ta e V. Os melhores resultados obtidos foram com o pré tratado por Zr em conjunto com o modificador químico Ni apresentando uma alta sensibilidade (80 pg), pouco efeito de memória e um aumento no tempo de vida útil do tubo (200 atomizações de 3s com temperatura de 2650°C) sendo o método aplicável para amostras de água de rio e em efluente.

Freire & Brasil Sobrinho (1981) compararam os métodos químico e biológico para avaliação de boro assimilável do solo, sendo que o método

químico aplicado foi o da Curcumina, e concluíram que para determinação de boro assimilável pelas plantas pode ser usado somente o método químico.

Skaar (1963) estudou o efeito dos íons estranhos na determinação espectrofométrica de boro com azul de metileno.

Nogueira et al.(1993), determinaram boro em amostras de plantas pelo sistema monosegmentado com multiposicionamento de detectores por espectrofotometria UV-visível com Azometina-H.

Moore Jr. & Patric Jr. (1991) determinaram a disponibilidade e absorção de Al, B e Mo em amostras de arroz de solos ácidos sulfatados por espectrofotometria de emissão.

Chen et al. (1989) determinaram boro total por espectrofotometria em amostras de solo com tratamento de ultra-som, utilizando Flow Injection Analysis (FIA), usando como reagente Azometina-H.

Goward & Wiederkehr (1963) estudaram a sensibilidade e outras propriedades de reagentes para determinação espectrofométrica de boro, concluindo que o reagente mais sensível para determinação colorimétrica de boro é o azul de metileno com absortividade máxima de 7500.

De acordo com Pastor & Bode (1961), a estrutura do azul de metileno é a representada na figura 7.

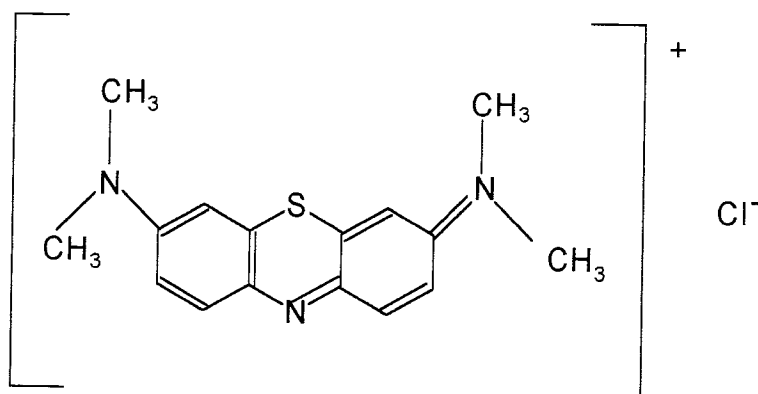


Figura 7. Estrutura do Azul de Metileno

Os mesmos autores propuseram, ainda, no mesmo ano, a estrutura do complexo azul de metileno- BF_4 , conforme mostra a figura 8.

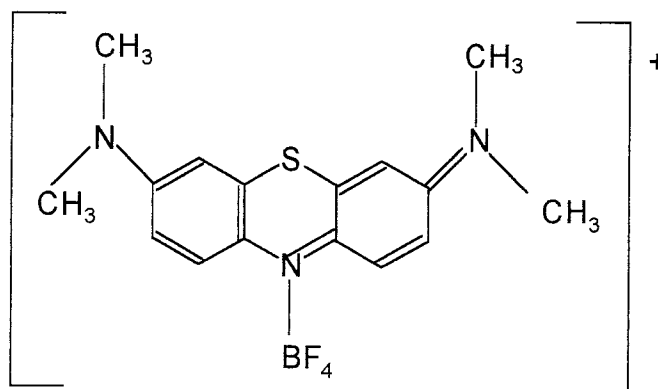


Figura 8. Estrutura do complexo azul de metileno - BF_4 .

Silva & Granar (1991) determinaram boro por colorimetria com Azometina-H em amostras de adubos.

Botelho, Curtius & Campos (1991) investigaram diversos sais de diferentes elementos (Ca, Mg, Ba, Y, Ni e Pd) como modificadores químicos, sendo que os que apresentaram melhores resultados para determinação de boro por EAA-FG foram Ni e Ca como modificadores químicos com tubo de grafite revestido piroliticamente.

Krug et al. (1981) determinaram boro em amostras de plantas com Azometina-H por espectrofotometria aplicando FIA.

Cruz & Ferreira (1984) realizaram uma seleção de métodos para avaliação de boro disponível em solos e concluíram que o método de extração água quente modificado é o mais adequado para a determinação de boro disponível.

Conforme Hofer et al. (1971), pode-se determinar boro em amostras de fertilizante com Azometina-H por espectrofotometria UV-visível.

Favero (1993) determinou a disponibilidade de boro em amostras de solo por espectrofotometria UV-visível com Azometina-H.

Zagatto et al. (1981), empregou FIA através de espectrofotometria UV-visível com Azometina-H para determinar boro em amostras de plantas.

Segundo Lanza & Buldini (1974), o azul de metileno forma sais extraíveis com vários ácidos como nítrico, sulfúrico, perclórico e fosfórico, sendo que deve-se ter o cuidado de utilizar sempre soluções que contenham boro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Confeção de Canteiros

Foram confeccionados canteiros medindo 0,75 x 0,75 m, em estufa plástica de tamanho 10 x 25 m com cobertura e lateral de polietileno de baixa densidade, 100 micra de espessura e aditivado anti-UV. Estes canteiros foram utilizados para o plantio de alface, sendo os mesmos adubados com o fertilizante orgânico em estudo, e também com uréia, que serviu de ensaio testemunho. Conforme Recomendações de Adubação e Calagem para os Estados do RS e SC (1989), o cálculo da quantidade de fertilizante orgânico e uréia a serem adicionados foi feito, levando-se em consideração a quantidade necessária de nitrogênio para o desenvolvimento normal de hortaliças. A distribuição dos canteiros foi a seguinte:

- Canteiro 1: o solo recebeu tratamento com fertilizante orgânico; foram adicionados 100 kg.ha⁻¹ N e nele foi cultivado alface.
- Canteiro 2: o solo foi adubado com uréia (60 kg.ha⁻¹ N), plantando-se nele alface.

3.2. COLETA DAS AMOSTRAS

Para a realização deste trabalho utilizaram-se amostras de solo, provenientes da UFSM, lodo residual coletado na Indústria de Celulose e papel Riocell, e fertilizante orgânico, oriundo da empresa Vida Produtos Biológicos.

O solo foi coletado (até 20 cm de profundidade), antes de receber tratamento. Coletou-se solo do canteiro 1 após o tratamento com fertilizante orgânico, no plantio e na colheita da alface. Do canteiro 2 também foi coletado solo após tratamento com uréia e na colheita da alface.

O fertilizante orgânico foi coletado em três épocas diferentes: agosto de 92, julho de 93 e março de 94, para uma melhor representatividade nas determinações de boro e molibdênio.

3.3. METODOLOGIA

3.3.1. Preparação das amostras

As amostras de solo e fertilizante orgânico após a coleta permaneceram em laboratório, a temperatura ambiente, durante dois dias, sendo, depois, levados à estufa a 60 °C durante duas horas. A seguir procedeu-se a tamisação das amostras empregando-se agitador de peneiras Bertel modelo 378, composto por peneiras de 1,68 mm (10 mesh) e 0,177 mm (80 mesh). O material que ficou retido na peneira de 10 mesh foi desprezado, e o que ficou na peneira de 80 mesh foi triturado em gral de ágata e levado novamente ao agitador para nova tamisação. Após completa tamisação o material foi armazenado em frascos de polietileno, previamente descontaminados com ácido nítrico 1,5%.

Usou-se peneira de 0,177 mm por ser a granulometria mais indicada pela literatura (Tedesco et al., 1985) para a análise de elementos traço no solo, esta corresponde à chamada "terra fina seca ao ar" formada por areia grossa de 2 a 0,2 mm; areia fina de 0,2 a 0,050 mm; silte de 0,050 a 0,002 mm e argila ≤ 0,002 mm.

O lodo residual, após coleta, também permaneceu no laboratório por dois dias, para perda de umidade. Após, foram colocados 20 g de amostra em recipiente de polietileno e levados para secagem em forno de microondas doméstico Panasonic modelo NM7809B, permanecendo por dez minutos à

potência média (560 W). Paralelamente, fez-se, também, a secagem em estufa (Biomatic) por duas horas à 80°C para comparação com o resultado da secagem em microondas. Para ambas as amostras não foi necessário utilizar tamisação; estas após secagem permaneceram na forma de uma fina película.

3.3.2. Preparação das amostras para determinação de molibdênio

3.3.2.1. Reagentes e soluções

Os reagentes usados foram todos de grau analítico ou supra puro e a água, destilada/desionizada (condutividade inferior $5 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$).

Foram preparadas soluções de ácido nítrico 1:1 (HNO_3), ácido nítrico 0,5 N (teste de extração), acetato de amônio 1 M (AcNH_4), utilizadas como extrator para molibdênio disponível. Para molibdênio total, utilizou-se água-régia como extrator.

Para a curva analítica foram feitas diluições a partir de uma solução de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}]$, contendo 1000 mg.L^{-1} de Mo, diluída em hidróxido de amônio 1% (NH_4OH), conforme recomendação da literatura (Perkin-Elmer, 1982; Ericson & Mchalsky, 1987).

3.3.2.2. Instrumentação

- Forno microondas Panasonic;
- Balança analítica Sartorius;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer 3030, com respectivos acessórios;
- Estufa Biomatic;
- Mufla Heraeus;
- Agitador magnético;
- Vidrarias e outros acessórios de uso rotineiro em laboratório;
- Sistema de aquecimento modelo Berghof (bloco digestor, bomba de Teflon,

copo de teflon);

- Aparatos plásticos, tais como: bequer, balão volumétrico, tubos, etc. para a determinação de boro;
- Cadinho de platina.

3.3.2.3. Escolha do extrator para determinação de molibdênio disponível

Primeiramente, investigou-se a extração do molibdênio com ácido nítrico e água oxigenada, conforme descrito por Morsch (1991) . Também usou-se ácido nítrico 1:1 e o sistema Berghof de aquecimento. Com estes extratores os resultados não foram satisfatórios, apresentando concentração de molibdênio disponível abaixo do limite detectável para espectrometria de absorção atômica (ppb). Optou-se, então, pela extração com acetato de amônio 1 M conforme literatura (Baucells et al., 1985).

3.3.3. Extração para determinação de molibdênio disponível

Pesaram-se 6,3 g das amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual; após colocou-se em erlenmayer de 150 mL, com 100 mL de acetato de amônio 1 M, deixando-se sob agitação magnética por três, cinco, sete e quinze horas, e pH fixo entre 6,5 e 7,0. Após agitação, filtrou-se com papel de filtro faixa azul Selecta nº 589³ ($\varnothing = 11$ cm).

Após filtração, fez-se a determinação de molibdênio diretamente na solução através da técnica de espectrometria de absorção atômica forno de grafite (EAA-FG).

3.3.4. Extração para determinação de molibdênio total

Colocou-se 0,5 g de fertilizante orgânico, 10 mL de água-régia (três partes de ácido clorídrico para uma de ácido nítrico concentrado), em copo de teflon com capacidade para 50 mL com tampa rosqueada, levando-se ao

microondas durante 40 s. Deixou-se arrefecer e repetiu-se por duas vezes o aquecimento. Após arrefecer, filtrou-se e diluiu-se a 50 mL com água destilada/desionizada, fazendo a determinação do molibdênio total por espectrometria de absorção atômica forno de grafite (EAA-FG).

Com a finalidade de comparar a extração no microondas com outro método de extração, usou-se o sistema Berghof de aquecimento a pressão (bloco digestor, bomba de teflon), utilizando-se o mesmo extrator e mesma amostra. Colocou-se 0,5 g de fertilizante orgânico em copo de teflon juntamente com 10 mL de água-régia. Levou-se ao bloco digestor durante duas horas com aquecimento a 130°C. Após resfriar a temperatura ambiente, filtrou-se e diluiu-se a 50 mL para posterior determinação por (EAA-FG).

3.3.5. Determinação da concentração de molibdênio disponível

Para a determinação da concentração de molibdênio nas amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual 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 PR-100, de fabricação Perkin Elmer.

Durante as determinações empregou-se tubo de grafite recoberto piroliticamente sem plataforma, o qual é aconselhado pela literatura (Benzo et al., 1993) para a determinação de elementos que exigem alta temperatura de atomização como o molibdênio. Utilizou-se argônio (com pureza mínima de 99,9%) como gás de proteção do forno, com fluxo normal de 300 mL.min⁻¹ e fluxo interno no momento da atomização de 50 mL.min⁻¹. As medidas foram feitas em absorvância a 313,3 nm, usando-se lâmpada de cátodo oco, resolução do monocromador de 0,7 nm. As curvas analíticas foram construídas com soluções referência de molibdato de amônio e diluídas em solução de acetato de amônio.

Curtius (1990) recomenda que se faça curvas de pirólise e atomização, para adequar um melhor programa de determinação do elemento-traço em questão.

Foram realizadas curvas de pirólise e atomização para a determinação das temperaturas ideais nestas etapas.

O programa de temperatura/tempo do forno de grafite (HGA 400) empregado está descrito na tabela 2.

Tabela 2. Programa de temperatura/tempo do HGA 400 para as curvas de pirólise e atomização.

ETAPA	TEMPERATURA (°C)	t_r (s)	t_p (s)
1	90	3	10
2	130	15	10
3	600	15	10
4	--- *	15	10
5	--- **	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 em determinada temperatura.

* = temperatura de pirólise (variável), com temperatura de atomização fixada em 2650 °C.

** = temperatura de atomização (variável), com temperatura de pirólise fixada em 1800 °C.

Na tabela 3 estão descritas as condições utilizadas no espectrofotômetro

de absorção atômica e amostrador automático AS-40.

Tabela 3. Especificações do Espectrofotômetro PE 3030 e do amostrador automático AS-40.

PE 3030		AS-40	
Técnica	EAA		
t_l (s)	7,0	V_r (μ l)	20
t_r (s)	0	V_a (μ l)	20
f (nm)	0,7		
λ (nm)	313,3		
i (mA)	30		

Onde:

t_l = tempo de leitura;

t_r = tempo de atraso de leitura;

f = fenda do monocromador;

i = intensidade de corrente da lâmpada de cátodo oco;

V_r = volume da solução de referência de molibdênio;

V_a = volume da solução-amostra.

Tabela 4. Condições usadas no HGA 400 para 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.

λ = comprimento de onda selecionado

3.3.6. Preparação das amostras para determinação de boro

3.3.6.1. Reagentes e soluções

Os reagentes empregados foram todos de grau analítico ou supra-puros e toda água utilizada foi destilada/desionizada. Todos os recipientes e materiais usados na determinação de boro foram de polietileno ou de teflon. Prepararam-se soluções de ácido clorídrico 0,05 N, cloreto de cálcio 0,1%, ácido fosfórico 8 M, azul de metileno 0,02% e fluoreto de sódio 2%. As soluções para a curva analítica foram diluídas a partir de um padrão de 1000 mg.L⁻¹ de boro, utilizando-se ácido bórico para tal. Usou-se zinco em pó, 1,2-dicloroetano, água oxigenada 30%, solução saturada de hidróxido de bário e ácido fosfórico 85%. As amostras de solo, fertilizante orgânico e lodo residual