

A ADSORÇÃO DE MOLIBDÊNIO PELO SOLO<sup>1</sup>

R.A. Catani<sup>2</sup>  
J.C. Alcarde<sup>2</sup>  
P.R. Furlani<sup>3</sup>

## RESUMO

São apresentados os resultados obtidos sobre o estudo da adsorção de molibdênio, na forma do íon molibdato, por amostras dos horizontes Ap e A<sub>12</sub> de solo Podzólico Vermelho - Amarelo var. Piracicaba e horizontes Ap e B<sub>1</sub> de solo Latossólico Vermelho Escuro-orto, do Estado de São Paulo.

As mencionadas amostras foram tratadas com carbonato de cálcio, a fim de se obter uma variação mais ou menos ampla do pH. Procurou-se avaliar a capacidade de adsorção de molibdênio dessas amostras de solos, mediante a agitação de dois gramas de material com 5 ml de soluções padrão contendo quantidades crescentes de molibdênio. Após um repouso durante 16 horas, procedeu-se à determinação do teor de molibdênio de equilíbrio. Calculou-se a quantidade de molibdênio adsorvido por diferença entre a originalmente existente e a determinada na solução de equilíbrio, após a agitação e repouso.

Os dados obtidos evidenciaram que a quantidade de molibdênio adsorvido pelas amostras de solos estudadas aumenta com a concentração de molibdênio da solução de equilíbrio e decresce à medida que se eleva o pH.

## INTRODUÇÃO

Uma das formas de ocorrência mais importante do molibdênio no solo é a do aniônio molibdato, combinado e ou adsor -

---

<sup>1</sup> Entregue para publicação em 23/12/1970.

<sup>2</sup> Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

<sup>3</sup> Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e, atualmente, Engenheiro Agrônomo do Instituto Agrônomo de Campinas.

vido a diversos componentes (HODGSON, 1963; REISENAUER, TABIKH & STOUT, 1962; GUPTA & MACKAY, 1966; FOLLET & BARBER, 1967). Por outro lado, o teor de molibdênio solúvel em água, o teor solúvel em diversas soluções extratoras e, provavelmente, a fração disponível às plantas dependem do teor de molibdato adsorvido aos coloides do solo.

A adsorção de molibdato pelo solo apresenta alguma semelhança com a adsorção de fosfato, isto é, depende do pH e do teor de óxidos hidratados de ferro, de alumínio e de outros elementos (JONES, 1956 e 1957; REISENAUER, TABIKH & STOUT, 1962; FOLLETT & BARBER, 1967).

Resulta do que foi visto, que o estudo da adsorção de molibdato em função da variação do pH do solo reveste-se de importância.

O objetivo deste trabalho é o estudo da variação da adsorção de molibdênio em função da concentração de molibdênio da solução de equilíbrio e do pH de solos, com características variáveis, do Estado de São Paulo.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

O material utilizado constituiu-se de amostras de solos do Município de Piracicaba, do Estado de São Paulo. A descrição genérica das amostras pode ser resumida da seguinte maneira (RANZANI, FREIRE & KINJO, 1966):

<u>Grande Grupo</u>	<u>Série</u>	<u>Hori- zontes</u>	<u>Profund. em cm</u>	<u>Classe Textural</u>
Podzólico Vermelho-Amarelo var. Piracicaba	Godinhos	Ap	00-25	Barro-limoso
Podzólico Vermelho-Amarelo var. Piracicaba	Godinhos	A <sub>12</sub>	25-50	Barro-limoso
Latosólico Vermelho Escuro-orto	Guamium	Ap	00-10	Argila
Latosólico Vermelho Escuro-orto	Guamium	B <sub>1</sub>	10-20	Argila

De cada um dos horizontes dos solos descritos, foram retiradas 5 amostras de 100 g, que tratadas com 0, 100, 200, 300 e 400 mg de carbonato de cálcio p.a. durante um tempo conveniente, forneceram um total de 20 amostras, cujas características químicas acham-se descritas nos Quadros 1 e 2. No Quadro 1 são apresentadas as 5 amostras (n<sup>o</sup>s 1 a 5) do horizonte Ap, e as 5 amostras (n<sup>o</sup>s 6 a 10), do horizonte A<sub>12</sub>, da série Godinhos.

QUADRO 1 - Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes Ap e A<sub>12</sub>, da série Godinhos, pertencente ao Grande Grupo Podzólico Vermelho Amarelo - var. Piracicaba.

Amostra n <sup>o</sup>	Horizonte	pH	% C	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> *	Al <sup>3+</sup> *	H <sup>+</sup> **
				e.mg por 100 g de solo		
1	Ap	4,20	0,94	2,03	3,80	7,07
2	Ap	4,75	-	4,27	1,66	5,59
3	Ap	5,25	-	6,85	0,26	3,55
4	Ap	6,00	-	8,41	traços	2,79
5	Ap	6,70	-	10,15	traços	1,24
6	A <sub>12</sub>	4,60	0,90	1,60	3,43	7,56
7	A <sub>12</sub>	5,10	-	3,77	1,27	4,38
8	A <sub>12</sub>	5,75	-	5,73	0,17	3,45
9	A <sub>12</sub>	6,60	-	7,44	traços	1,66
10	A <sub>12</sub>	7,10	-	9,12	traços	1,64

\* Em extrato obtido com solução normal de KCl (ZUNIGA & CATANI, 1967)

\*\* Em extrato obtido com solução normal de acetato de cálcio pH = 7,0 (CATANI & ALONSO, 1969).

No Quadro 2 são apresentadas as 5 amostras (n<sup>o</sup>s 11 a 15) do horizonte Ap e as 5 amostras (n<sup>o</sup>s 16 a 20) do horizonte B<sub>1</sub> da série Guamium.

#### Reativos

Solução padrão "estoque" de molibdênio- Dissolver 0,2522 grama de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O p.a. em água desmineralizada e completar o volume a 1 litro. Esta solução contém 100 microgramas de Mo/ml.

QUADRO 2 - Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes Ap e B<sub>1</sub>, da série Guamium, pertencente ao Grande Grupo Latosólico Vermelho-Escuro-orto.

Amostra n <sup>o</sup>	Horizonte	pH	% C	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> *	Al <sup>3+</sup> *	H <sup>+</sup> **
11	Ap	4,80	0,60	1,75	0,76	5,43
12	Ap	5,50	-	3,84	traços	3,62
13	Ap	6,10	-	5,42	traços	2,50
14	Ap	6,55	-	6,93	traços	1,30
15	Ap	7,20	-	8,14	traços	0,43
16	B <sub>1</sub>	4,75	1,10	2,59	0,81	6,17
17	B <sub>1</sub>	5,50	-	4,49	0,10	4,81
18	B <sub>1</sub>	6,00	-	6,56	traços	3,63
19	B <sub>1</sub>	6,50	-	7,85	traços	2,75
20	B <sub>1</sub>	7,10	-	9,21	traços	1,26

\* Em extrato obtido com solução normal de KCl.

\*\* Em extrato obtido com solução normal de acetato de cálcio, pH = 7,0.

Soluções padrão "de uso" de molibdênio - Transferir alíquotas de 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mililitros da solução padrão "estoque" de molibdênio para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com água desmineralizada. Estas soluções contêm 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 microgramas de molibdênio por mililitro, respectivamente.

#### Método

1. Transferir 2,0000 gramas de solo para tubos de centrífuga de 15 ml.

2. Adicionar 5 ml de cada uma das soluções padrão "de uso" de molibdênio.

3. Agitar durante 2 minutos e deixar em repouso durante 16 horas.

4. Agitar novamente e centrifugar a 2.500 rpm até o

líquido sobrenadante tornar-se límpido.

5. Dos tubos contendo 2,5 e 5,0 micrograms de Mo/ml, transferir por intermédio de pipeta, 1 ml do sobrenadante para funis de separação de 125 ml, adicionar 10 ml de solução de HCl 6 N, contendo 0,05% de  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e água desmineralizada até um volume de 45 ml, aproximadamente.

6. Dos tubos contendo 10,0 , 20,0 e 40,0 microgramas de molibdênio por mililitro, transferir 1 ml para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume. Dêstes balões, transferir, respectivamente, alíquotas de 25, 20 e 10 ml, para funis de separação de 125 ml, adicionar 10 ml de solução de HCl 6 N, contendo 0,05% de  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e a água desmineralizada até um volume de 45 ml, aproximadamente.

7. Determinar o molibdênio pelo método colorimétrico do tiocianato de potássio (SANDELL, 1959; GLÓRIA, 1963; CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1970).

A prova em branco foi preparado adicionando-se 5 ml de água desmineralizada a 2,0000 gramas de solo, contido em tubos de centrífuga de 15 ml, seguindo-se os mesmos itens descritos.

A diferença entre o número de microgramas de molibdênio existente nos 5 ml da solução original (padrão de uso) e o número de microgramas na solução após ter estado em contato com o solo, representa a adsorção. Pode ser expressa em microgramas de molibdênio por grama de solo (ppm de Mo).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos constam dos Quadros 3, 4, 5 e 6 e podem ser examinados com maior facilidade nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

Pode-se afirmar que a adsorção de molibdênio (molibdato) pelos solos estudados cresce com o aumento de concentração do citado elemento na solução de equilíbrio, e decresce com a elevação do pH do solo.

Os dados obtidos relativos ao aumento da adsorção, em função da concentração de molibdênio da solução de equilíbrio, conservando-se o pH constante, quando interpretados de acordo

QUADRO 3 - Variação da adsorção de molibdênio pelo horizonte Ap da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho Amarelo var. Piracicaba, em função da concentração de molibdênio da solução de equilíbrio e do pH do solo

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,20	4,75	5,25	6,00	6,70
ug Mo/ml	Molibdênio adsorvido em ug Mo/g de solo (ppm)				
2,5	6,3	6,2	5,8	4,2	4,0
5,0	12,5	12,2	11,7	8,8	5,9
10,0	24,5	23,3	18,3	13,6	10,3
20,0	48,0	48,0	38,6	34,0	19,3
40,0	82,3	76,4	65,5	46,2	39,5

QUADRO 4 - Variação da adsorção de molibdato pelo horizonte A<sub>12</sub> da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho Amarelo var. Piracicaba, em função da concentração em molibdênio da solução de equilíbrio e do pH do solo

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,60	5,10	5,75	6,60	7,10
ug Mo/ml	Molibdênio adsorvido em ug Mo/g de solo (ppm)				
2,5	5,7	5,5	5,2	4,8	3,6
5,0	11,3	10,5	9,1	7,3	5,7
10,0	22,6	20,4	18,3	17,9	13,5
20,0	43,6	39,5	30,6	26,8	11,7
40,0	68,5	66,4	58,0	41,0	16,8

QUADRO 5 - Variação da adsorção de molibdênio pelo horizonte Ap da Série Guamium, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto em função da concentração em molibdênio da solução de equilíbrio e do pH do solo

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,80	5,50	6,10	6,55	7,20
ug Mo/ml	Molibdênio adsorvido em ug Mo/g de solo (ppm)				
2,5	5,9	5,7	5,5	5,3	4,3
5,0	11,6	11,3	10,7	9,6	8,8
10,0	19,9	19,1	17,8	16,1	12,8
20,0	40,7	35,6	35,3	34,4	30,6
40,0	84,7	79,7	77,3	71,3	66,3

QUADRO 6 - Variação da adsorção de molibdênio pelo horizonte B<sub>1</sub> da série Guamium, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de molibdênio da solução de equilíbrio e do pH do solo

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,75	5,50	6,00	6,50	7,10
ug Mo/ml	Molibdênio adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
2,5	6,3	5,9	5,0	3,8	1,6
5,0	12,5	11,5	7,8	5,9	3,8
10,0	25,0	16,8	15,1	13,7	13,2
20,0	45,4	32,1	31,9	26,0	23,0
40,0	87,8	78,1	54,1	38,7	34,0

com as equações de adsorção de Freundlich e de Langmuir, conforme citam WEISER (1949) e GLASSTONE & LEWIS (1960) mostraram-se mais condizentes com a primeira. A equação de Freundlich pode ser apresentada conforme a expressão 1 para a adsorção de íons em solução.

$$\frac{x}{m} = Kc^n \quad (1)$$

Na expressão 1,  $\frac{x}{m}$  representa a massa da substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente;  $c$ , a concentração da substância que sofre adsorção, na solução;  $K$  e  $n$  são constantes.

Assim, colocando-se no eixo das abcissas o valor de  $\log c$ , isto é, logaritmo da concentração da solução de equilíbrio, em microgramas de molibdênio por ml, e no eixo das ordenadas o respectivo valor de  $\log \frac{x}{m}$ , isto é, o logaritmo da adsorção de molibdênio, em microgramas por grama de solo, as relações obtidas, para um mesmo valor de pH de solo, foram, em geral, lineares. Assim foram relacionados os dados  $\log c$ , como variável independente, e  $\log \frac{x}{m}$ , como variável dependente, e das 20 equações de regressão estabelecidas, 17 apresentaram um valor para o coeficiente de regressão  $r$  significativo ao nível de 0,01 a 0,05; e em três equações, não houve relação linear entre os dados e ou o valor de  $r$  não foi significativo.

Por outro lado, colocando-se no eixo das abcissas os valores do pH e no das ordenadas, os respectivos valores de  $\log \frac{x}{m}$ , as relações obtidas para uma mesma concentração de molibdênio apresentaram também uma tendência para a linearidade. Dentre as 20 equações de regressão estabelecidas, isto é, fazendo-se do pH a variável independente e  $\log \frac{x}{m}$  a variável dependente, 17 apresentaram um valor para o coeficiente de regressão  $r$  significativo ao nível de 0,01 a 0,05; em 2 equações, o valor de  $r$  foi significativo ao nível de 0,05 a 0,10; e em uma equação o valor de  $r$  não foi significativo.

As curvas obtidas, que relacionam os valores de  $\log c$  com  $\log \frac{x}{m}$  e os valores de pH com  $\log \frac{x}{m}$ , não são apresentadas no presente trabalho porque além de serem numerosas, apresentam um valor limitado. Isso porque apesar da tendência geral do fenômeno ser a mesma em diferentes solos, isto é, a adsorção de molibdato crescer com a concentração da solução de equilíbrio (para um mesmo pH) e diminuir com a elevação do pH (para uma mesma concentração de Mo), as equações, que procuram quantificar



o fenômeno, podem diferir. Em alguns casos, a equação mais adequada é a de Freundlich, em outros, a de Langmuir ou mesmo outras equações. Resulta, portanto, que uma apreciação geral dos dados apresentados nos quadros 3, 4, 5 e 6 e nas figuras 1, 2, 3 e 4, seguida da análise conjunta do valor do coeficiente de regressão  $r$ , das equações estabelecidas, esclarecem o assunto.

Os dados relativos às características das amostras estudadas e os referentes à adsorção de molibdato, para uma mesma concentração da solução de equilíbrio, sugerem que a adsorção do citado ânion além de estar relacionada com o pH, poderá estar, também, com o teor de prótons, extraído com solução 1 N de acetato de cálcio (pH = 7,0), porquanto os seus valores apresentam uma variação contínua.

Finalmente, pode-se admitir, em face dos dados obtidos e dos apresentados por outros autores (REISENAUER, TABIKH & STOUT, 1962; FOLLETT & BARBER, 1967) que os componentes dos solos ácidos responsáveis pela adsorção de molibdato são os mesmos, ou pelo menos semelhantes aos que determinam a adsorção de fosfatos.

#### CONCLUSÕES

a) A adsorção de molibdênio, na forma do ânion molibdato, pelas amostras de solos estudados crescem com o aumento da concentração do mencionado íon na solução de equilíbrio, conservando-se constante o pH do solo.

b) A adsorção de molibdênio, na forma do ânion molibdato, pelas amostras de solos estudados decrescem com o aumento do pH do solo, conservando-se constante a concentração de Mo de solução de equilíbrio.

c) Os dados obtidos se adaptaram de um modo mais adequado à equação de adsorção exponencial de Freundlich, quando comparada com a equação de Langmuir, mostrando uma relação linear entre o logarítmo da quantidade de molibdênio adsorvido por unidade de massa de solo ( $\log \frac{x}{m}$ ) e o logarítmo da concentração de molibdênio da solução de equilíbrio ( $\log c$ ). O coeficiente de regressão  $r$ , das equações de regressão estabelecidas, apresentou valores significativos.

d) A relação entre  $\log \frac{x}{m}$  e pH do solo mostrou-se também linear, porquanto o coeficiente de regressão  $r$  das equações

de regressão estabelecidas, apresentou valores significativos.

#### SUMMARY

The adsorption of molybdenum (molybdate) by twenty soil samples increased with the equilibrium aqueous phase molybdate concentration at constant pH and decreased with pH, at constant molybdate concentration of the equilibrium solution.

The data obtained showed to fit to the exponential Freundlich equation  $\frac{x}{m} = kc^n$  and the relationships between  $\log \frac{x}{m}$  and  $\log c$  and or pH were linear.

#### LITERATURA CITADA

- CATANI, R.A. & O. ALONSO, 1969 - Avaliação da exigência de cálcio do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26: 141-155.
- CATANI, R.A., J.C. ALCARDE & P.R. FURLANI, 1970 - Determinação do teor solúvel, em diversas soluções, do molibdênio do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 27 (no prelo).
- FOLLETT, R.F. & S.A. BARBER, 1967 - Molybdate phase equilibria in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31: 26-29.
- GLASSTONE, S. & D. LEWIS, 1960 - Elements of Physical Chemistry 2ª edição. D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton. 758 pp.
- GLÓRIA, N.A., 1953 - Sobre uma modificação na determinação de molibdênio em plantas. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 20: 3-12.
- GUPTA, U.C. & D.C. MACKAY, 1966 - The relationship of soil properties to exchangeable and water soluble copper and molybdenum status in Podzol soils of Eastern Canada. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 30: 373-375.
- HODGSON, J.F., 1963 - Chemistry of the Micronutrient Elements in Soils. Em: Advances in Agronomy, vol. 15. Editado por A.G. Norman. Academic Press. New York. pp.119-159.

- JONES, L.H.P., 1956 - Interaction of molybdenum and iron in soils. *Science*, 123:1116.
- JONES, L.H.P., 1957 - The molybidity of molybdenum in simplified systems and aqueous soil suspensions. *J. Soil Sci.* 8: 313-327.
- RANZANI, G., O. FREIRE & T. KINJO, 1966 - Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos. ESALQ. USP. Piracicaba. (mimeografado) 85 pp.
- REISENAUER, H.M. A.A. TABIKH & P.R. STOUT, 1962 - Molybdenum reactions with soils and the hydrous oxides of iron aluminum and titanium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 23-27.
- SANDELL, E.B., 1959 - Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3ª Edição. New York. Interscience Publishers Inc. 1032 pp.
- ZUNIGA, A.A.T. & R.A. CATANI, 1967 - Extração de diversos ions do solo com solução normal de KCl. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 24: 289-313.
- WIESER, H.B., 1949 - A Textbook of Colloid Chemistry. 2ª edição John Wiley & Sons Inc. New York. 444 pp.

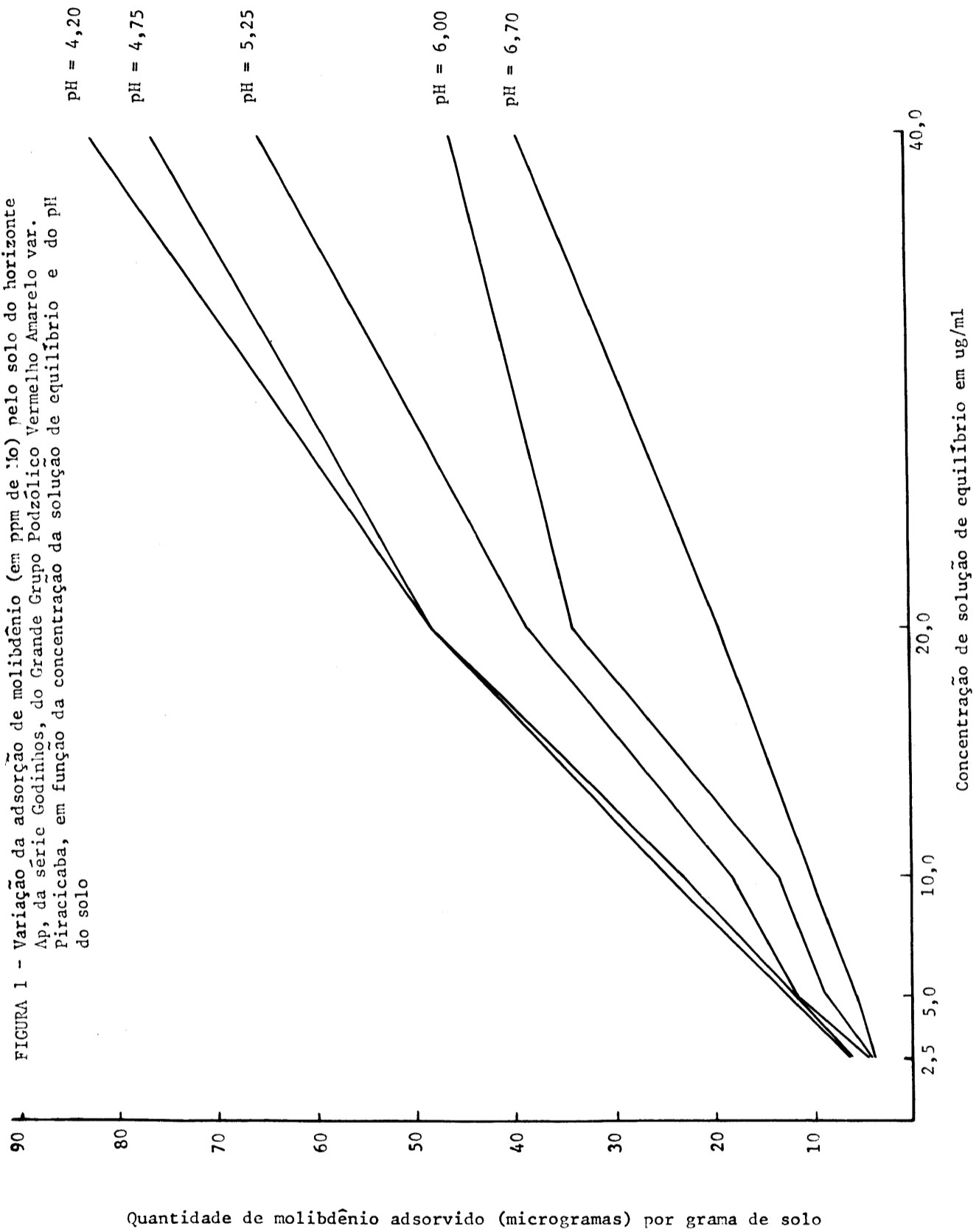
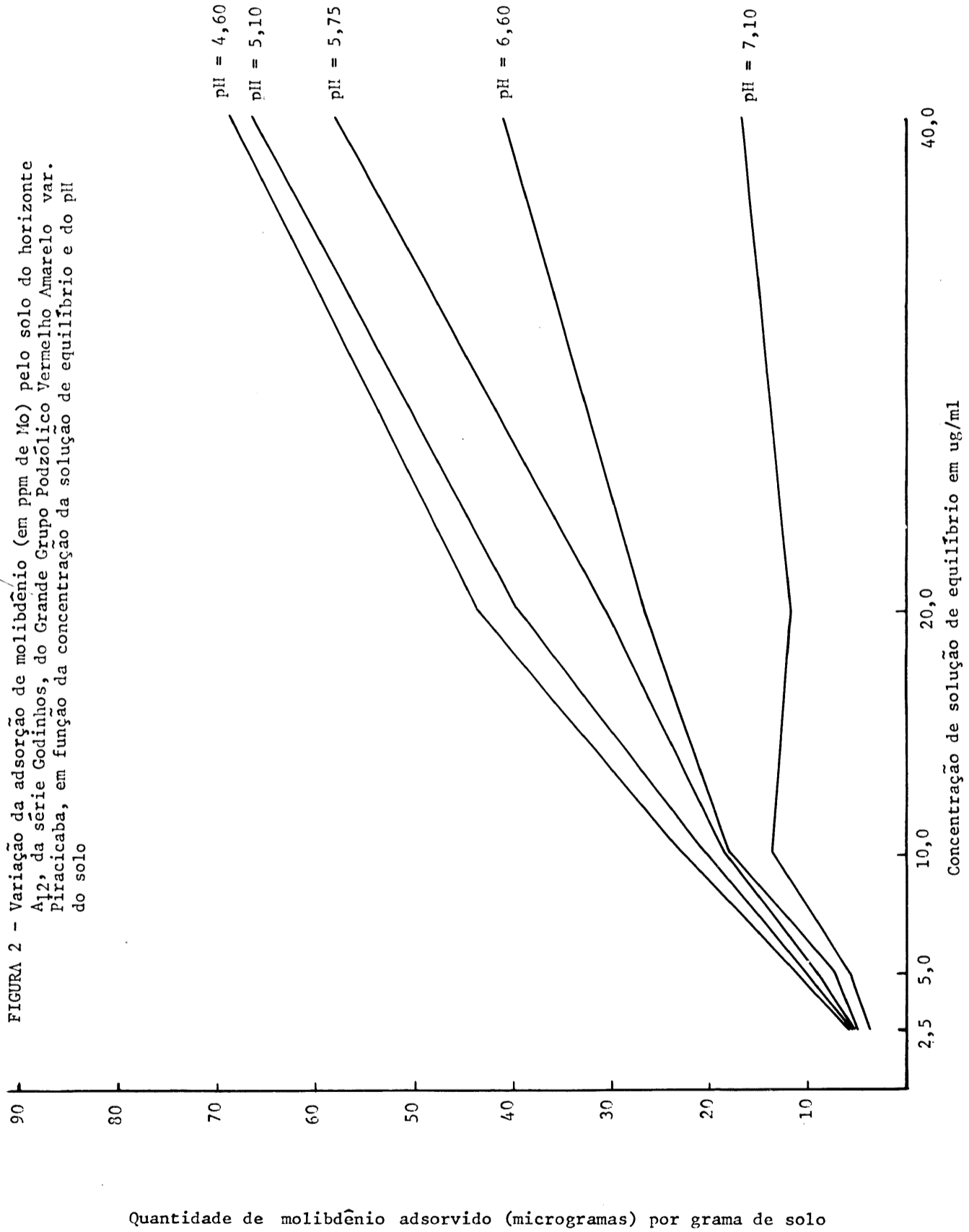
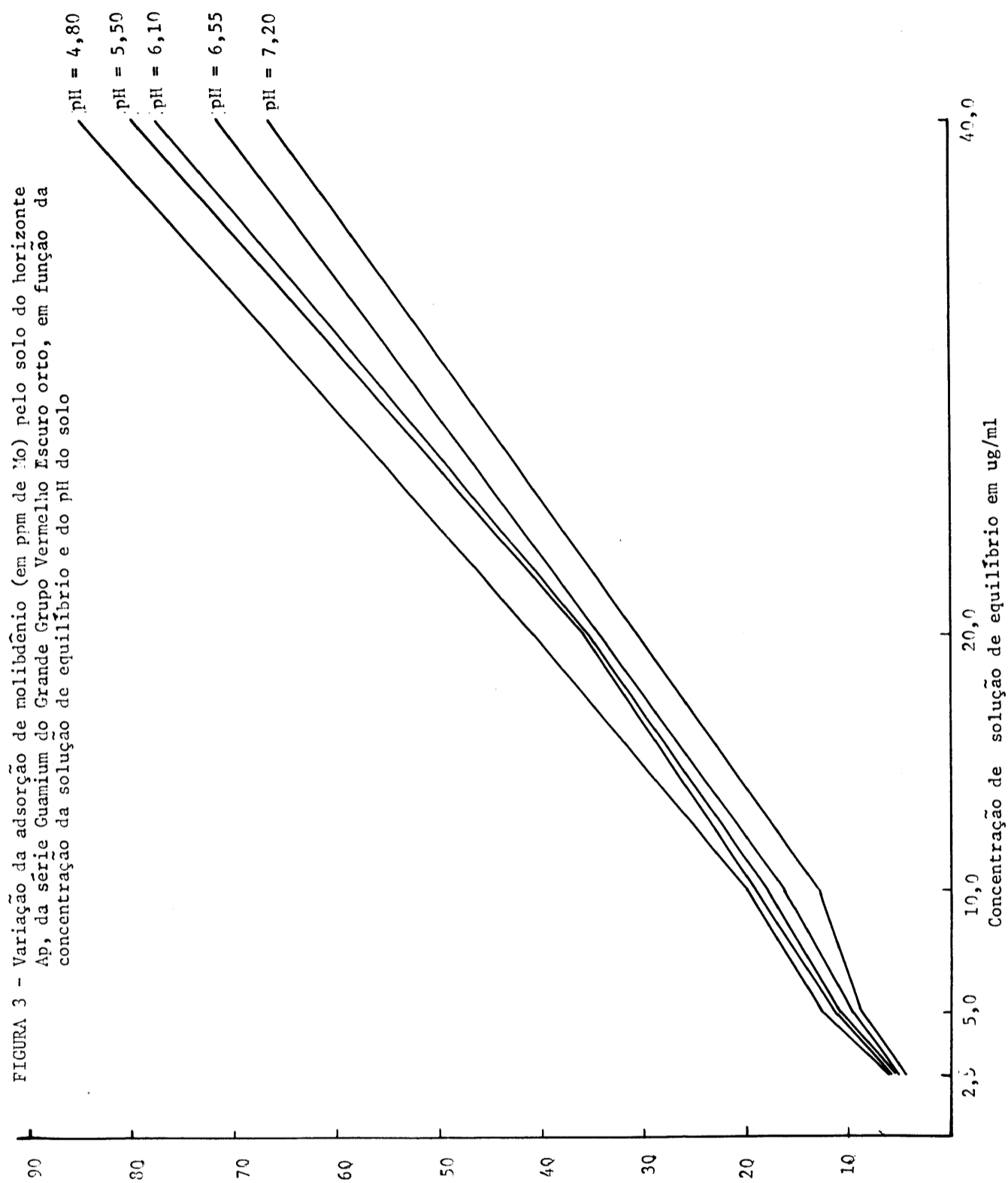


FIGURA 2 - Variação da adsorção de molibdênio (em ppm de Mo) pelo solo do horizonte A12, da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho Amarelo var. Piracicaba, em função da concentração da solução de equilíbrio e do pH do solo





Quantidade de molibdênio adsorvido (microgramas) por grama de solo

