

MARILÚCIA DE JESUS SANTOS

**EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO  
NORDESTE CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**RECIFE**

**PERNAMBUCO - BRASIL**

**2012**

**EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO  
NORDESTE CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

**RECIFE  
PERNAMBUCO – BRASIL  
2012**

MARILÚCIA DE JESUS SANTOS

**EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO  
NORDESTE CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do solo) da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

*Área de Concentração: Química e Fertilidade do Solo*

Orientador: Prof. Fernando José Freire D. Sc.

Co-orientadora: Prof. Maria Betânia Galvão dos Santos Freire D. Sc.

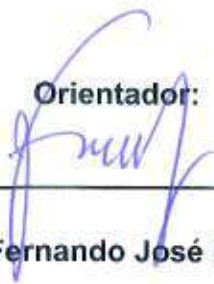
Co-orientador: Prof. Clístenes Williams Araújo do Nascimento D. Sc.

**EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO  
NORDESTE CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**MARILÚCIA DE JESUS SANTOS**

**Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora em 27 de agosto  
de 2012.**

**Orientador:**



---

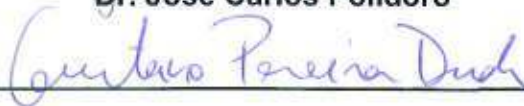
**Dr. Fernando José Freire**

**Examinadores:**



---

**Dr. José Carlos Polidoro**



---

**Dr. Gustavo Pereira Duda**



---

**Dr. Mateus Rosas Ribeiro Filho**

À minha mãe Neuza de Jesus Santos (*in memoriam*)

Ofereço

Inteiramente à Deus,  
ao meu pai  
Mariano Dias, à minha maninha Marineuza Santos e meu amor Bruno Vilas  
Boas.

Dedico.

## **Agradecimentos**

Inteiramente ao Nosso Senhor Jesus Cristo e ao Santíssimo Sacramento.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) pela oportunidade e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

Ao Professor Fernando José Freire pela orientação, compreensão e afeto.

A todos os professores do programa de Pós-graduação em Agronomia (Ciência do Solo) da UFRPE pela dedicação e profissionalismo, especialmente à Maria Betania Galvão dos Santos Freire, Mario Lira Junior, Mateus Filho, Valdomiro Júnior, Clístenes Willians do Nascimento e Brivaldo Gomes.

A todos os amigos da Estação Experimental de Cana-de-açúcar de Carpina – EECAC da UFRPE, pela compreensão e apoio e em especial a Sr. Rafael e Sr. Josias e Djalma Euzébio.

A todos os amigos da Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo), pela amizade, companheirismo, especialmente: Marise, Maria e Alexandre meus verdadeiros irmãos de luz.

Àos meus estagiários pela paciência e dedicação, em especial “Jaci” e “Marcelo”, Maércio, Silas e a todos estagiários.

À Sr. Camilo por sempre estar disposto a ajudar e por apresentar seus ensinamentos de vida.

À Socorro por seus beijinhos e amizade de mãe.

Ao amigo Aparício Sampaio e pela dedicação de toda sua família acolhedora.

À minha amiga Francielle e também a tia Denise.

À minha mãe pernambucana, Ana Tereza, por todo seu amor e carinho.

Às minhas amigas pernambucanas Bruna e Lidiane.

Ao professor José Carlos Polidoro pela atenção, carinho, amizade e profissionalismo.

E a todos que, contribuíram diretamente e indiretamente à conclusão deste trabalho.

## BIOGRAFIA

MARILÚCIA DE JESUS SANTOS, filha de Neuza de Jesus Santos (*In memorian*), e Mariano Dias Santos, nascida em 02 de julho de 1981, na cidade de Salvador, na Bahia. Coursou o ensino básico no Colégio Adventista do sétimo Dia e Escola Lucina São Pedro de Mello e ensino fundamental no Colégio Antonieta Santana e Colégio Nossa Senhora das Mercês e o ensino médio no Colégio Nossa Senhora das Mercês e Colégio Estadual Severino Vieira, todos na cidade de Salvador, Bahia. Em 2005, ingressou no curso de Engenharia Agrônômica na Universidade Federal da Bahia – UFBA, a qual hoje encontra-se como Universidade Federal do Recôncavo Baiano – UFRB em Cruz das Almas na Bahia , concluindo o curso no final do ano de 2009. Em março de 2010 iniciou o curso de Mestrado em Agronomia (Ciência do Solo), no Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo), UFRPE.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTO.....	vi
BIOGRAFIA.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1- INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1- Mo NO SOLO.....	4
2.1.1 – Formas e concentração do mo no solo.....	4
2.1.2 - Comportamento do mo no solo e fatores relacionados com a disponibilidade.....	5
2.1.3 - Processo de adsorção dos óxidos hidróxidos de Fe e Al.....	5
2.1.4- Material de origem e a mineralogia do solo.....	6
2.1.5 - p H do solo.....	7
2.1.6 - Influência da matéria orgânica do solo na disponibilidade de mo no solo.....	9
2.1.7 - Interação com outros nutrientes.....	10
2.2 - USO DE EXTRATORES QUÍMICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE MO NO SOLO.....	11
2.3 - IMPORTÂNCIA DO MO PARA OS SISTEMAS VEGETAIS.....	12
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1 - DEFINIÇÃO DO ENSAIO.....	13
3.1.1 - ENSAIO I (AVALIAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO NORDESTE SOB O CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO).....	14
3.1.2 - Solos utilizados no ensaio I.....	14
3.1.3 - Solo da usina Bom Jesus.....	15
3.1.4 - Solo da Estação Experimental de cana-de-açúcar de Carpina..	16
3.1.5 - Solo da destilaria Japungú.....	16
3.2 - ENSAIO II (USO DE EXTRATORES PARA A AVALIAÇÃO DE MO EM TRES ARGISSOLOS DO NORDESTE SOB O CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR).....	18
3.2.1 - Solos utilizados no ensaio II.....	18
3.2.2 - Solo da Estação Experimental de cana-de-açúcar de Carpina..	19
3.2.3 - Solo da destilaria Japungú.....	19
3.2.4 - Solo da usina Bom Jesus.....	19
3.3 - ENSAIO III (DETERMINAÇÃO DE Mo EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR CULTIVADA EM ARGISSOLO DISTRÓFICO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO).....	22



3.3.1 - Solo da Estação Experimental de cana-de-açúcar de Carpina..	22
3.4 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS SOLOS.....	24
3.5 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Mo (CMAMo).....	32
3.6 - EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo NO SOLO NOS ENSAIOS I E II.....	33
3.7 - USO DE EXTRATORES QUÍMICOS E DETERMINAÇÃO DE Mo EM SOLOS PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	34
3.8 - EXTRAÇÃO DE Mo COM MEHLICH-1 (M-1) e MEHLICH-3 (M-3).....	34
3.9 - EXTRAÇÃO DE Mo COM ÁGUA QUENTE.....	34
3.10 - DETERMINAÇÃO DE Mo EXTRAÍDO COM ÁGUA QUENTE UTILIZANDO O MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	35
3.11 - EXTRAÇÃO DE Mo COM ACETATO DE AMÔNIO.....	36
3.12 - DETERMINAÇÃO DE Mo EXTRAÍDO COM ACETATO DE AMÔNIO UTILIZANDO O MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	36
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 - AVALIAÇÃO DE ADAPTAÇÃO METODOLÓGICA NA DOSAGEM DE Mo PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	37
4.2 - EXTRATORES QUÍMICOS DE Mo EM DIFERENTES SOLOS...	40
4.3 - AVALIAÇÃO DO Mo RECUPERADO EM FUNÇÃO DO Mo APLICADO POR DIFERENTES EXTRATORES EM DIFERENTES SOLOS.....	47
4.4 - CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Mo NO SOLO (CMAMo).....	55
4.5 - CORRELAÇÕES DOS TEORES DE Mo DO SOLO COM OS TEORES DE Mo EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	56
5 - CONCLUSÕES	61
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA</b>	<b>Página</b>
1- Esquema geral da distribuição dos tratamentos nas unidades experimentais com maiores doses de Mo e N .....	17
2- Avaliação do p H do solo com doses crescentes de calcário durante 28 dias de incubação.....	22
3- Difratomogramas de raio-x da fração argila do solo do solo PVdx sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita; Hm=hematita; An=Anatásio; Rt=Rutilo; Qz=Quartzo; Gb=Gibbsite.....	24
4 - Difratomogramas de raio-x da fração argila do solo do solo PVAd <sub>2</sub> sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita; Rt=Rutilo.....	25
5- Difratomogramas de raio-x da fração argila do solo do solo PVAd <sub>1</sub> sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita .....	26
6- Difratomogramas de raio-x da fração silte do solo do solo PVdx sem tratamento. Qz=Quartzo.....	27
7- Difratomogramas de raio-x da fração silte do solo do solo PVAd <sub>2</sub> sem tratamento. Qz=Quartzo.....	28
8- Difratomogramas de raio-x da fração silte do solo do solo PVAd <sub>1</sub> sem tratamentos. Qz=Quartzo .....	29
9- Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd <sub>2</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e água quente.....	45
10- Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd <sub>2</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.....	46
11 - Teor de molibdênio recuperado no solo PVdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.....	47
12- Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd <sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.....	47
13- Teor de molibdênio recuperado no solo PVdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator água quente. ....	48

14 - Teor de molibdênio recuperado no solo PVD <sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator água quente. ....	49
15- Teor de molibdênio recuperado no solo PAdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3.....	50
16 - Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd <sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3.....	55
17- Capacidade Máxima de Adsorção de Molibdênio (CMAMo) no solo PVAd <sub>2</sub> (A) e no solo PVAd <sub>1</sub> (B).....	56
18- Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator Mehlich-1 com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.....	58
19- Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator Mehlich-3 com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.....	59
20- Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator água quente com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.....	59
21- Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator acetato de amônio com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar. ....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA</b>	<b>Página</b>
1- Correção do p H do solo Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVAd <sub>1</sub> ) com doses crescentes de calcário avaliados durante 28 dias...	21
2. Minerais presentes na fração argila nos solos e quantidade de ferro amorfo e cristalino e sua relação dos ambientes BOM JESUS, EECAC e JAPUNGÚ.....	29
3. Caracterização física dos solos das áreas experimentais na profundidade até 0,30 m dos ambientes BOM JESUS, EECAC e JAPUNGÚ.....	30
4. Caracterização química dos solos das áreas experimentais em diferentes profundidades nos ambientes BOM JESUS, EECAC e JAPUNGÚ.....	31
5. Soluções e reagentes utilizados para a determinação de Mo em extrato do solo pelo método do iodeto de potássio (POLIDORO, 2000)...	32
6. Teor de molibdênio nos solos PVAd <sub>1</sub> , PVAd <sub>x</sub> e PVAd <sub>2</sub> em função do tempo de reação entre os reagentes de trabalho e o comprimento de onda utilizado no colorímetro, média, análise da variância e coeficiente de variação dos dados.....	39
7. Teor de molibdênio recuperado nos solos PVAd <sub>1</sub> , PVAd <sub>x</sub> e PVAd <sub>2</sub> utilizando-se os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente em diferentes doses de molibdênio aplicadas aos solos, média, análise da variância e coeficiente de variação dos dados.....	46/47

## RESUMO

O Mo é um micronutriente essencial importante ao desenvolvimento das plantas. Este elemento é encontrado no solo em pequenas quantidades. Nos processos de adsorção o ânion  $\text{MoO}_4^{2-}$  fica ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, interferindo na disponibilidade de Mo no solo, assim como quantidade e qualidade do argilomineral, matéria orgânica, interação com outros nutrientes e o material de origem. O Mo é importante para os sistemas vegetais, pois, participa da atividade da redutase do nitrato em plantas, e da nitrogenase em bactérias diazotróficas. Portanto, esse trabalho teve como objetivos: adaptar uma metodologia mais operacional para extração e dosagem de Mo em diferentes solos; utilizar 4 extratores químicos como Mehlich-1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente para avaliar os teores de Mo recuperado em 3 tipos de solo diferentes da região Nordeste, e correlacionar os teores de Mo recuperados pelos diferentes extratores utilizados com os teores de Mo determinados em plantas de cana-de-açúcar. Utilizou-se adaptações em metodologia existentes as quais corresponderam a avaliação de 4 tempos de reação dos reagentes de trabalho ( $\text{KI}+\text{H}_2\text{O}_2$ ), lidos em colorímetro em 2 comprimentos de onda: 350 e 420 nm. Sugere-se o aumento do tempo de contato dos reagentes de trabalho até 120 minutos, desde que a leitura seja realizada com comprimento de onda de 420 nm. Os tratamentos que avaliaram o Mo recuperado em função do aplicado consistiram em 5 doses de Mo aplicadas sobre os 3 tipos de solo e 4 repetições. Analisou-se o Mo recuperado em função do aplicado utilizando o método colorimétrico e reação de  $\text{KI}+\text{H}_2\text{O}_2$  com comprimento de onda de 350 nm no tempo de reação de 10 minutos após a adição dos reagentes de trabalho. Realizou-se a Capacidade Máxima de Adsorção (CMAMo) mais elevada em solos argilosos e intemperizados no método colorimétrico para determinação de Mo em solos com teores de argila acima de  $200 \text{ g kg}^{-1}$ . Em relação aos extratores obteve-se uma sequência decrescente de extração: acetato de amônio>Mehlich-3>Mehlich-1>água quente; o acetato de amônio foi mais eficiente na extração de Mo nos solos argilosos e o que melhor se correlacionou os teores de Mo na planta.

## ABSTRACT

The Mo is a micronutrient essential important to the development of plants. This element is found in the soil in small quantities. In the anion adsorption processes  $\text{MoO}_4^{2-}$  is connected to Fe oxides and hydroxides and Al, interfering with the availability of Mo no soil, as well as quantity and quality, organic matter, interaction with other nutrients and the source material. The Mo is important for plant systems therefore participates in the activity of nitrate reductase in plants, and of nitrogenase in diazotrophic bacteria. Therefore, this work had as objectives: adapting a more operational methodology for extraction and determination of Mo in different soils; using 4 extractors as chemical Mehlich 1, Mehlich-3, ammonium acetate and hot water to assess the levels of Mo recovered in 3 different soil types in the Northeast region, and correlate the contents of recovered by different extractors used Mo with Mo certain levels in plants of sugar cane. According to adaptations in existing methodology, which accounted for 4 assessment of reaction times ( $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$ ), read in colorimeter in 2 wave length: 350 and 420 nm. Thus, it is suggested to increase the contact time reagents of work up to 120 minutes, this reading is performed with wavelength of 420 nm. Treatments evaluated the Mo recovered according to the applied consisted of 5 doses of Mo applied on the soil types 3 and 4 repetitions. We analyzed the Mo recovered in function of the applied using the average method and reaction of  $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$  with wavelength of 350 nm, without reaction time of 10 minutes after the addition of the reagents. There was a maximum capacity of adsorption ( $\text{CMAMo}$ ) higher in clay soils and weathered in method for determining proficiency of Mo in soils with clay levels above  $200 \text{ g kg}^{-1}$ . Obtained a descending sequence of extraction: ammonium acetate, Melhich-3, Melhich-1, Water hot; ammonium acetate was more efficient in extracting Mo in clay soils and the best correlated contents of Mo in the plant.

## 1. INTRODUÇÃO

O Mo é requerido em pequenas quantidades pelas plantas, no solo é encontrado em concentrações muito baixas. Assim, estas baixas concentrações dificultam a sua detecção e tem se tornado muito difícil encontrar meios para medir corretamente a disponibilidade do elemento no solo. Estas quantidades de Mo encontradas nos solos, estão diretamente relacionadas com vários fatores que interferem na sua disponibilidade, como características inerentes ao próprio solo. Tais características podem ser desde o teor de argila, tipo de argilomineral, matéria orgânica. Além disso, outros fatores como material de origem, interação com outros nutrientes e pH do solo têm grande interferência nos teores encontrados pelos extratores na determinação do Mo do solo.

Quando se trata do uso de extratores para a determinação de elementos no solo, a planta é a melhor maneira para representar a extração. Entretanto, os extratores químicos não conseguem extrair do solo as mesmas quantidades que as plantas. Todavia, tais valores obtidos por esses extratores podem se correlacionar com o extraído pela planta. Devido as particularidades existentes em cada extrator e em relação a sua composição, os mesmos podem atingir diferentes compartimentos dos solos e com isso extrair diferentes formas de nutrientes do solo. Muitos métodos para determinação de Mo em solos e plantas foram desenvolvidos. Porém, devido a dificuldade de reprodução destes métodos em laboratórios e falta de técnicas mais precisas, causam deficiências nas avaliações e confiabilidade nos métodos propostos para análises em laboratórios de rotina. Sabe-se que atualmente têm-se uma tendência mundial no uso de soluções extratoras que conseguem extrair diversos elementos simultaneamente, independente do tipo de solo. Em grande parte, no uso de determinados extratores de elementos no solo, acredita-se que às numerosas inter-relações entre características dos solos e a porção do nutriente considerada como “disponível” ainda requer muitas pesquisas para elucidar resultados que algumas vezes podem ser bastante contraditórios. Tais resultados indicam a necessidade de maior refinamento de interpretações que melhor expressem a disponibilidade de micronutrientes e a resposta das

plantas. No entanto, por questões de ordem práticas é preciso buscar alternativas que permitam uma maior rapidez no conhecimento das concentrações dos nutrientes no solo.

Sabe-se que o Mo está envolvido em importantes processos enzimáticos nos sistemas vegetais. Desta forma, hoje as pesquisas ressaltam a grande importância destes processos enzimáticos beneficiado por este elemento. Dentro destes, podemos citar a nitrato redutase e a nitrogenase, ocorrentes cultura da cana-de-açúcar para a melhoria da produtividade e fixação biológica de nitrogênio (FBN). Pois, com a utilização do Mo na adubação da cultura da cana-de-açúcar tem-se o aumento considerável na produtividade

Alguns fatores podem interferir na disponibilidade do Mo no solo, como a adsorção pelos dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, p H do solo, matéria orgânica, material de origem e tipo de solo estudado . Entretanto, dentro destes fatores de indisponibilidade como por exemplo o p H do solo, o qual podese corrigido por práticas agrícolas mais adequadas como a calagem para aumentar o p H consegue deixar o Mo disponível para as plantas. Acredita-se que solos de textura mais argilosa possuem um maior fator capacidade de Mo em comparação com solos de textura arenosa e média, mesmo quando encontram-se nos mesmos valores de p H. Desta forma existem diversos extratores e também métodos de determinação, para avaliar os teores de Mo no solo, no qual, a escolha do extrator e meio de determinação, podem influenciar diretamente nos resultados obtidos. Sabe-se que o método colorimétrico ou espectrofotométrico de análise é rápido e preciso. Os extratores que são utilizados para a extração do Mo no solo comumente são Mehlich-1 e Mehlich- 3, extratores ácidos que conseguem retirar Mo em formas disponíveis do solo. Mas, podem ser utilizados outros extratores para a determinação de Mo no solo como: água quente, acetato de amônio, oxalato de amônio, etc. Muitas técnicas são utilizadas para a determinação do Mo no solo. Desta maneira, podemos citar as técnicas de determinação que são utilizadas para quantificar o Mo no solo como a utilização do aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica,colorímetro, ICP acoplado ao absorção atômica indutivo e também o absorção acoplado ao forno de grafite. Contudo, este trabalho objetivou-se em adaptar da melhor forma, a determinação do Mo em três solos texturalmente diferentes apenas com um único método o



colorimétrico,,utilizando4 extratores químicos como Mehlich-1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente para avaliar os teores de Mo recuperados e correlacionar estes teores com os determinados na folha + 3 pelas plantas de cana-de-açúcar.

## 2- REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1- Mo NO SOLO

#### 2.1.1 – FORMAS E CONCENTRAÇÃO DO Mo NO SOLO

O molibdênio é um micronutriente essencial muito importante ao desenvolvimento das plantas. Do grego molybdos, apresenta as seguintes características: Símbolo químico = Mo; Número atômico = 42; Massa atômica baseado no isótopo do carbono 12 = 95,94 g mol<sup>-1</sup>.

Este elemento pode ser encontrado na crosta terrestre numa ordem de grandeza de aproximadamente 1,2 mg Kg<sup>-1</sup> (Smith et al., 1997). Porém, suas concentrações podem variar entre < 0,1 e > 40,0 mg kg<sup>-1</sup> (Catani et al., 1970). Frequentemente, o Mo é determinado em amostras ambientais como um importante elemento traço (Baralkiewicz e Siepak, 1997). De acordo com Lindsay (1972), o Mo pode ser encontrado dissolvido na solução do solo, ligado a óxidos de Al, Fe e Mn, como também pode ser encontrado em minerais secundários derivados da molibdenita, como ferromolibdenita [Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)] e powellite [(CaMoO<sub>4</sub>)] e ainda, associado com compostos orgânicos. Este elemento não é encontrado livremente na natureza e sim ligado a outros elementos químicos.. Ele pode ser encontrado em quatro frações: 1) Mo dissolvido na solução do solo; 2) Mo ocluso com óxidos de Fe, Al e óxidos de Mn; 3) Fase sólida na forma de molibdenita (MoS<sub>2</sub>), ferromolibdenita [Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)] e powellite [(CaMoO<sub>4</sub>), wulfenita (PbMoO<sub>4</sub>); e 4) molibdato associado com compostos orgânicos (Reddy et al., 1997).

O Mo exibe os estados de oxidação - 2 a -6. Dados termodinâmicos em trabalhos de Xu et al. (2005), mostram que o Mo deve ter um estado de oxidação de Mo (VI) em águas. E que o ânion MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é uma forma conservadora do comportamento do elemento, pois fracamente interage com partículas que ficam em suspensão. Nos trabalhos realizados por Walker (2001), analisando a disponibilidade de Mo com fungos *Aspergillus niger* e

ácido oxálico em amostras de solos da Costa Oeste da Califórnia, verificou a influência do pH do solo nos processos de adsorção de Mo e dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al na disponibilidade de Mo nos solos. A adsorção do molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) foi reduzida devido a competição do fosfato, e também ocorreu pequena competição por sulfato e silicato (McBride, 1994).

### **2.1.2 - COMPORTAMENTO DO Mo NO SOLO E FATORES RELACIONADOS COM A DISPONIBILIDADE**

Alguns fatores podem afetar a disponibilidade de Mo no solos. Podemos citar alguns fatores que indisponibilizam o Mo no solo o processo de adsorção pelos os óxidos hidróxidos de Fe e Al, o qual ocorre devido aos processos de intemperismo nos solos tropicais. Outro fator que também pode afetar a disponibilidade de Mo no solo seria o material de origem em que o solo foi formado e sua constituição morfológica. Além desses fatores, podemos citar com um dos principais o p H do solo é um dos mais importantes fatores que afetam a disponibilidade do Mo no solo. No trabalho realizado por (QUAGGIO et. al.,2002) observou-se que o rendimento de amendoim foi mais limitado pela deficiência de Mo do que pela acidez do solo

### **2.1.3 - PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÓXIDOS HIDRÓXIDOS DE Fe E Al**

O processo de adsorção de Mo nos óxidos e hidróxidos de Fe está associada ao fracionamento do isótopo do Mo, onde esta adsorção pode variar em relação ao pH do solo e também pode variar em termos de mineralogia do solo: magnetita<hematita< goethita< ferrihidrita. (Goldenberg et al., 2008).

De acordo com Brinton e Connor (2003), estudando os efeitos dos bio sólidos na superfície do solo no processo de sorção de Mo em dois solos arenosos da Florida após 4 anos de aplicação, observaram que os bio sólidos tinham apenas um pequeno efeito na sorção de Mo como resultado de óxidos de Fe e Al. A sorção de Mo foi fortemente relacionada com o pH do solo e foi

maximizada em valores de pH do solo entre 4 e 5 para ambos os solos estudados.

#### **2.1.4- MATERIAL DE ORIGEM E A MINERALOGIA DO SOLO**

O Mo está presente na Litosfera em níveis de  $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$  mas pode ser encontrado até  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  em folhas (Fortescue, 1992; Reddy et al., 1997).

As propriedades e características dos solos que mais se relacionaram com a adsorção de Mo em solos de Minas Gerais foram óxidos de Fe amorfo e cristalino, teor de argila, e teor de matéria orgânica (Fontes e Coelho, 2005).

Ainda são bastante discutidas questões sobre contraste do Mo e metais pesados. No solo este elemento ocorre na forma de ânion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Uma propriedade que distingue claramente Mo dos outros nutrientes como metais pesados, seria porque o molibdato é bastante semelhante ao fosfato ou sulfato em seu comportamento de absorção no solo (Mengel e Kirby, 1982).

Em estudos realizados por Jones (1957), verificou-se que a solubilidade do molibdato em sistemas aquosos contendo Fe e Al ressaltou a grande importância dos mecanismos de sorção do molibdato pelos minerais de argila e sesquióxidos, o que pode ser explicado pelos processos de adsorção e precipitação dos fosfatos.

A superfície da goethita provavelmente contém sítios de adsorção comuns de Mo, P e outros ânions, bem como sítios que são específicos para qualquer ânion (Xu et al., 2006). De acordo com Lang e Kaupenjohann (2003), visando analisar o efeito de revestimentos orgânicos aos óxidos de Fe na imobilização de molibdato com a difusão intraparticular de molibdato, observou que os revestimentos nos óxidos de Fe diminuíram a adsorção do molibdato nas superfícies internas dos óxidos.

Em estudos sobre fracionamento do Mo no solo Lang e Kaupenjohann (1998) observaram que o aumento das concentrações de Mo em procedimentos de extração contínua, ocorreu após a imobilização de Fe.

Assim, verificou-se que inicialmente a imobilização do Mo foi rápida, a qual se tornou mais lenta até tornar-se constante.

A presença de sulfato interfere numa menor disponibilidade de Mo no solo (Lang e Kaupenjohann,1998). Esses pesquisadores observaram em seus estudos que as concentrações de Mo em todas as frações do solo foram baixas, e especialmente em horizontes eluviais. Isto mostra que a cinética de imobilização de Mo, revelou duas diferentes fases de imobilização de Mo: a primeira fase com cinética relativamente rápida, durante o qual Mo é provavelmente resultante da dissolução de Fe-óxidos de Mo-adsorvido, seguido por uma segunda fase de mobilização com cinética lenta.

### **2.1.5 - pH do Solo**

Na grande maioria dos solos de regiões tropicais as cargas são dependentes de pH, pois devido aos processos de intemperização, o qual tem alta influência nas características químicas, físicas e mineralógicas dos solos. Como os solos brasileiros são solos bastante intemperizados, com presença de óxidos de Fe e Al, os quais implicam no comportamento destes como o processo de adsorção de P, principalmente. Pois, para diminuir os efeitos de adsorção de elementos aniônicos, adota-se a prática da calagem para a obtenção do aumento do pH. Assim, consegue-se aumentar e disponibilizar os elementos. Tyller e Olsson (2001) estudando o processo da calagem em solos, verificaram que o aumento da concentração dos elementos presentes no solo foi devido a elevação do pH, assim como os ânions o que pode ser explicado pela diminuição da capacidade de troca de ânion. Em contraste, as concentrações dos elementos mais catiônicos diminuiu com o crescimento do pH provocado pela adição de  $\text{CaCO}_3$ .

A maior ou menor disponibilidade de Mo, está relacionada com o pH do solo e quantidade de óxidos de Fe, Al e Ti. Em estudos realizados por Siqueira e Veloso (1978) sobre as características da adsorção de molibdato em nove amostras de solos na área do Cerrado, indicaram a importância do efeito do pH e adsorção do molibdato nos solos, ressaltando que, a partir de valores de pH

acima de 4, pode ocorrer diminuição na capacidade de adsorção de Mo nos solos. A adsorção de Mo no solo ocorre em função do pH e vários minerais e óxidos de Fe. Esta a adsorção pode aumentar entre pH 4,0 e 5,0 então, esta acidez deve ser corrigida com calagem adequada e aplicação de Mo no solo para a correção da deficiência (Goldberg et al., 1996; Abreu et al., 2007). Acima do pH 7,0 ocorre maior disponibilidade de Mo no solo (Abreu et al., 2007). Todavia, a adsorção do Mo pode decrescer com o aumento do pH de 5,0 a 8,0 e precipitar pouco acima do pH 8,0 (Goldberg et al., 1996). Na solução do solo com pH acima de 4,23, encontra-se a forma solúvel do oxiníio  $\text{MoO}_4^{2-}$ , a qual é absorvida pelas plantas. Abaixo do pH 4,23, outras formas de Mo podem ser encontradas como:  $\text{MoO}_4 > \text{HMo}_4 > \text{H}_2\text{Mo}_4^0 > \text{MoO}_2(\text{OH})^+ > \text{MoO}_2^{2+}$  (Smith et al., 1997).

Com a aplicação de Mo e calcário em solo cultivado com amendoim, foi observado que o desenvolvimento da cultura foi mais afetado pela deficiência de Mo do que pela acidez dos solos e que a dose de Mo necessário para o maior desenvolvimento da cultura foi menor quando se aplicou calcário (Quaggio et al., 2004).

Já em experimento realizado com a cultura da soja, Voss Pöttker (2001) concluíram que a calagem na superfície de um Latossolo Vermelho distrófico típico promoveu um aumento da produção de grãos de soja, mas este foi inferior ao obtido com a aplicação apenas de Mo, tanto no primeiro, quanto no segundo ano de aplicação de calcário. Contudo, a aplicação de calcário, proporcionando a elevação do pH, pode aumentar a disponibilidade de Mo dos solos (Goldberg et al., 2002; Bolan e Curtin, 2003).

Goldenberg (1996) apresentou o modelo de capacitância constante utilizado para avaliar a adsorção de Mo em 36 amostras de 27 solos e verificou também as variações de suas propriedades. Assim, teve indicativo que a adsorção de Mo em carbonato de Ca era baixa, e em outra avaliação, os dados indicaram que a adsorção em carbonato de Ca em pH 7,1 foi comparável em magnitude a adsorção na ilita a pH 7,0 e foi três vezes maior na adsorção com montmorilonita a pH 7,0 e caulinita bastante cristalizada em pH 6,8.

O tungstato também tem um envelope de adsorção amplo em toda um vasto intervalo de pH, com adsorção máxima abaixo de pH 5,1, mais de 50%

de adsorção com  $WO_2^{4-}$  em pH neutro e apenas 10% acima de pH 10 (Xu et. al., 2006)

O Molibdato apresenta uma forte dependência do pH e uma borda de adsorção mais acentuada do que o tungstato, resultando em uma absorção máxima em pH 4, adsorção de quase 100% abaixo de pH 4,5 e 10% acima de pH 7,0.

Goldenberg et al. (2008) realizando estudos para observar a adsorção de Mo em função do pH da solução do solo, demonstraram que a adsorção do Mo foi máxima em p H mais baixos e esta adsorção foi diminuída com o aumento deste.

#### **2.1.6 - INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO NA DISPONIBILIDADE DE Mo NO SOLO**

Sabe-se que em ambientes tropicais que apresentam grau de intemperismo mais avançado, ocorre o predomínio da fração argila, de minerais, como óxidos de ferro e alumínio e também de outros argilosilicatos, como a caulinita. Alguns destes argilosilicatos da fração argila podem apresentar uma elevada área de superfície específica com os grupos funcionais dispostos nesta superfície, tendo uma grande interação desses minerais como a matéria orgânica. A matéria orgânica tem muita influência e importância na disponibilidade de nutrientes no solo para as culturas, está também relacionado com a retenção de cátions, complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes etc. Sabe-se que a matéria orgânica do solo têm pouca influência na disponibilidade do Mo (Dechen e Nachtigall, 2006). A matéria orgânica tem mecanismos responsáveis pelo processo de adsorção que ainda não são totalmente conhecidos, pois como é um coloíde orgânico negativo poder adsorver ânions como o  $MoO_4^{2-}$  (Howrotiz, 1978) a matéria orgânica do solo tem a capacidade de reter o Mo devido ao processo de adsorção o qual ainda não é completamente conhecido. Muitas dúvidas ainda são existentes devido a falta de entendimento ao coloíde negativo poder adsorver ânions molibdato. Mas, uma consideração feita a este quadro é devido a existência deste cátion  $MoO_2^+$  que é adsorvido pela matéria orgânica do solo.

Relatou-se que adicionando compostos com maiores quantidades de matéria orgânica nos solos, pode ter grandes influências nos processos de fixação e recuperação de Monos solos SHORT (Gupta, 1971).

### 2.1.7 - INTERAÇÃO COM OUTROS NUTRIENTES

O Mo possui propriedades semelhantes às das dos não-metais e de outros ânions inorgânicos divalentes. Prado (2008) relata que em solos predominantemente ácidos, fosfatos e molibdatos têm comportamento semelhante em relação à forte adsorção aos óxidos hidratados de Fe, e, quando na absorção deste elemento o sulfato compete fortemente, isso devido ao tamanho semelhante de raio iônico. Os sulfatos e os fosfatos têm pouca influência na disponibilidade do Mo (Dechen e Nachtigall, 2006). Ao contrário dos fosfatos, estudos sobre a adsorção de Mo ainda é limitado (Goldberg et al., 1996).

Ribeira et al. (2010) avaliando a relação P/Mo e verificando a disponibilidade de Mo com a calagem, adubação com superfosfato triplo e molibdato de amônio em solos do sul chileno com espécies de trevo vermelho, mostraram que o Mo foi significativamente mais disponível com a calagem.

Alguns fatores interferem na solubilidade do Mo nos solos, como a competição pelos mesmos sítios de absorção entre o P e o Mo. Assim, com a fertilização de P nos solos, pode-se estimar a disponibilidade do Mo (Xie e Mackenzie, 1989). No entanto, em solos americanos estes mesmos pesquisadores demonstraram que, os sítios para sorção de Mo não foram totalmente utilizados pelo o P. E um nível constante de sorção de Mo foi atingido em níveis mais elevados de sorção de P. No entanto, é claro que uma grande proporção de sorção de P ocupa sítio que também poderia ser usado para sorção de Mo. Entre o intervalo de pH 6,0-7,0, a principal espécie de molibdato é  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Xie e Mackenzie, 1989). Com a sorção de P no solo, tem-se aumento de cargas negativas e como o molibdato é carregado negativamente, isso aumenta a carga negativa repelindo íons Mo e evita que cheguem a sítios de sorção. Se não houvesse diferentes sítios específicos de



sorção de Mo, em comparação com aqueles para P, então o efeito repelindo seria limitado.

## **2.2 - USO DE EXTRATORES QUÍMICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE Mo NO SOLO**

Fontes et al. (2000) comparando o uso dos extratores Mehlich 1 e Mehlich 3 para determinação da disponibilidade de Mo em solos do Brasil, observaram correlação entre estes métodos de extração e chegaram a conclusão que analisando a adsorção de Mo nos solos se relaciona com suas características químicas, físicas e mineralógicas..

Sotelo et al. (2005) desenvolveram uma nova técnica com extração ácida, obtendo sucesso na determinação direta de Mo em chorume e em amostras sólidas do ambiente.

Horowitz (1978) estudando o comportamento do Mo em onze perfis de solos típicos da Zona Litoral e Mata de Pernambuco utilizando solução ácida de oxalato de amônio, observou que o conteúdo de Mo total e solúvel, está relacionado ao teor de argila e matéria orgânica.

Kim e Smythe (1998) aprimorando o método para a determinação de traços de Mo em solos e em materiais geológicos por espectroscopia de absorção atômica, conseguiram reduzir as interferências de Fe e Ti, removendo-os por adições de ácido ascórbico e fluoreto de Na, respectivamente. Massey et al. (1967) avaliando 73 amostras de solo, utilizando como extrator o oxalato de amônio encontraram valores de 0,04 a 0,37 mg kg<sup>-1</sup> e os teores variaram de acordo com o material de origem e com a classe de solo estudada. Em todos os solos o oxalato de amônio extraiu quantidades detectáveis de Mo. Com isso os autores concluíram que esse extrator poderia ser indicado para avaliar os teores de Mo nos solos pesquisados.

A determinação do Mo pelo método catalítico da reação do KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi um procedimento basicamente desenvolvido e automatizado para a determinação de Mo em amostras geológicas e biológicas por Fuge (1970) e

em materiais vegetais por Bradfield e Strickland (1975) e Quin e Woods (1979). Melhorias significativas na sensibilidade e reprodutibilidade no método foram feitas por Eivazi et al. (1982). O método tem sido utilizado com sucesso para a determinação do Mo em materiais vegetais (Plank, 1992).

De acordo com Lopez et. al. (2007) que utilizaram como extrator químico de Mo o bicarbonato de amônio, observaram que a concentração disponível foi influenciada pela aplicação de P e corretivos. A disponibilidade do elemento aumentou devido a ação do calcário elevando o pH do solo e pela aplicação de P que competiu com o Mo pelos sítios de adsorção do solo, ocupando esses sítios e tornando o Mo mais disponível. Neste sentido podemos verificar que a alteração na acidez do solo e possivelmente os argilo-minerais desse solo afetaram a capacidade de extração.

### **2.3 - IMPORTÂNCIA DO Mo PARA OS SISTEMAS VEGETAIS**

O Mo é um micronutriente essencial às plantas (Yusran, 1993). O Mo é um dos micronutrientes que pode ocorrer em plantas em concentrações de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  sem prejudicar seu crescimento, e a quantidade deste elemento varia de acordo com a idade e parte da planta (Yusran, 1993). Altas concentrações de Mo no solo, faz com que ocorra o crescimento anormal de algumas plantas além de causar problemas para todos os organismos (Arabinda et al., 2007).

A forma mais comum deste elemento absorvida pelas plantas é o ânion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), que apresenta configuração eletrônica similar ao do tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), vandato ( $\text{VO}_4^{2-}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e fosfato ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) (Smith et al., 1997). No solo o  $\text{MoO}_4^{2-}$  (oxiânio) é a forma de valência mais alta e disponível para as plantas e é conhecido por participar de reações redox que se encontra no solo.

Mendel e Hanseh (2002) relataram que o Mo parece ser cataliticamente inativo em sistemas biológicos, até que ele seja complexado por um co-factor especial. Isso com exceção da nitrogenase bacteriana. E que o Mo é ligado a um cofator de Mo e inúmeros compostos que estão vinculados a adsorção de

diversas proteínas. Howard (1952) aplicando doses crescentes de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0, 5, 15, 25, e 35  $\text{g dm}^{-3}$ ) em plantas de algodão, verificou que os teores de Mo em folhas foram quase cinco vezes maior do que os valores encontrados em caules e raízes. Os menores teores de Mo foram encontrados nos corpos frutíferos quando comparados com caules e raízes.

O Mo é um elemento essencial às plantas e importante para as funções bioquímicas como redução do nitrato, síntese do ácido nucléico e fixação biológica de N (Dias et al., 1996). Excesso ou deficiência de Mo traz prejuízos às plantas (Dias et al., 1996). Alguns estudos realizados na Embrapa com a cultura da cana-de-açúcar e aplicação do Mo no plantio, tiveram bons resultados em relação à diminuição da adubação nitrogenada em áreas de baixa disponibilidade do elemento (Angelim, 2007). Como o Mo é um elemento estrutural das enzimas redutase do nitrato e nitrogenase, responsáveis pela assimilação do nitrato e pela Fixação Biológica de N (FBN), respectivamente, sabe-se que a nutrição nitrogenada desta cultura depende entre outros aspectos, da disponibilidade deste micronutriente no solo (Urquiaga et al., 1998). O Mo frequentemente limita fixação de N sob condições naturais e diferentes bactérias utilizam uma variedade de mecanismos para minimizar os problemas causados por insuficiência de Mo no ambiente (Shah et al., 1984).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. DEFINIÇÃO DO ENSAIO**

Este trabalho foi composto por três experimentos onde quantificou-se o Mo no solo utilizando adaptações metodológica de trabalhos já existentes, determinando-o através do método colorimétrico. Utilizou-se solos texturalmente diferentes de campos de produção de cana-de-açúcar da região Nordeste, com características físicas, químicas e mineralógica diferentes. Um dos campos de produção de cana-de-açúcar situava-se na região da Paraíba referente ao solos de textura arenosa da usina Japungu classificado como , e os outros campos experimentais no estado de Pernambuco das usinas Bom Jesus e Estação Experimental de cana-de-açúcar de Carpina referentes aos solos de

textura argilosa e areno- argilosa respectivamente. O solo da usina Bom Jesus foi caracterizado como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVAd<sub>1</sub>), o solo da usina Japungu foi caracterizado como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVAd<sub>2</sub>), e da usina (EECAC) Argissolo Vermelho Amarelo Distrocoeso (PAdx).

### **3.1.1. ENSAIO I (AVALIAÇÃO DE Mo EM TRÊS ARGISSOLOS DO NORDESTE SOB O CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO).**

#### **3.1. 2. SOLOS UTILIZADOS NO ENSAIO I**

Os solos utilizados no ensaio I (Avaliação de Mo em três Argissolos do Nordeste sob o cultivo da cana-de-açúcar pelo método colorimétrico) foram de uma parte do projeto pesquisa existente desde do ano 2009 (figura 1). Neste experimento, estudou-se o efeito da interação N x Mo e estes experimentos foram conduzidos no campo em três diferentes ambientes de produção. Sendo os campos experimentais instalados em duas unidades produtoras, uma no Estado de Pernambuco, na Usina Bom Jesus, e outra no Estado da Paraíba, na destilaria Japungu, e, ainda, a terceira, no campo da Estação Experimental de Cana-de-Açúcar do Carpina (EECAC), em solos de diferentes texturas como citados anteriormente.

Foi necessário fazer a correção do solo com base o Manual de Recomendação de Adubação do Estado de Pernambuco (IPA, 2008). Quando necessário, foi aplicado gesso mineral seguindo cálculo proposto por Vitte et al. (2008).

Os tratamentos consistiram de cinco doses de N (0, 30, 60, 90 e 120 kg ha<sup>-1</sup>), tendo como fonte a uréia, e cinco doses de Mo (0, 200, 400, 800, 1.600 g ha<sup>-1</sup>), sendo utilizado como fonte o molibdato de Na. Neste ensaio I, coletou-se as amostras de solos após 30 dias de aplicação dos nutrientes numa profundidade de 0 - 0,30m onde receberam a maior aplicação das doses de Mo e N. A aplicação das doses de Mo foi feita no solo por meio de pulverizador costal com pressurização manual com vazão nominal de 200 L ha<sup>-1</sup>. Para uniformizar a aplicação, foi realizado teste em branco da quantidade de água

para diluição do molibdato de sódio a ser utilizada em cada parcela. Depois de calculada a quantidade de água, o produto diluído foi colocado no pulverizador costal e aplicado no sulco de plantio.

Os experimentos no campo foram desenvolvidos em delineamento de blocos ao acaso em esquema fatorial com quatro repetições (5 x 5) x 4, perfazendo um total de 100 parcelas. Porém, o delineamento experimental do ensaio I como foram das maiores doses de N x Mo ( 5 x 3 ) x 4 totalizando 60 parcelas no total. Na usina Bom Jesus e na EECAC, as parcelas consistiram de sete sulcos de 8 metros de comprimento, espaçamento de 1,1 metro, totalizando 60 m<sup>2</sup> de área total; na destilaria Japungu, o experimento teve parcelas de 10 sulcos de 10 metros com espaçamento 1,4 metros, totalizando 98 m<sup>2</sup>. Em todos os locais foram considerados para área útil os três sulcos centrais, descontando 1 m de cada lado no sentido perpendicular ao sulco.

### **3.1.3. SOLO DA USINA BOM JESUS**

A usina Bom Jesus fica localizada no município do Cabo de Santo Agostinho, no estado de Pernambuco (08°15'00" – Latitude sul e 35°05'00" – Longitude oeste). O clima predominante na região, segundo o sistema Köppen, é Ams', tropical chuvoso de monção com verão seco e temperatura média anual de 24,7°C.

Coletou-se uma amostra composta do solo Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVA<sub>d1</sub>).da área experimental na profundidade de 0,0-0,30 m, sendo retiradas cerca de 30 amostras simples para formar a amostra composta dos tratamentos que receberam as maiores doses de Mo para subsidiar o ensaio I. As amostras simples foram retiradas cerca de 0,25 m do centro do sulco de plantio, 30 dias após a aplicação do molibdato de sódio. Para os ensaios II o solo foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contigua ao experimento de campo

### **3.1.4. SOLO DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE CARPINA**

A Estação Experimental de Cana de Açúcar do Carpina (EECAC), fica localizada no município de Carpina, no estado de Pernambuco (7°51'04" de Latitude Sul e 35°14'27" de Longitude Oeste). O clima predominante na região segundo sistema Koppen é As', tropical chuvoso com verão seco e temperatura média anual de 24,2°C.

Coletou-se uma amostra composta do solo Argissolo Vermelho Amarelo Distrocoeso (PAdx) da área experimental na profundidade de 0,0-0,30 m, sendo retiradas cerca de 30 amostras simples para formar a amostra composta dos tratamentos que receberam as maiores doses de Mo para subsidiar o ensaio I. As amostras simples foram retiradas cerca de 0,25 m do centro do sulco de plantio, 30 após a aplicação do molibdato de sódio. Para os ensaios II/o solo foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contígua ao experimento de campo.

### **3.1.5. SOLO DA DESTILARIA JAPUNGÚ**

A Destilaria Japungú fica Localizada no município de Santa Rita, estado da Paraíba (6°59'31.153" de Latitude Sul e 30°58'38.418" de Longitude Oeste). O clima predominante na região, segundo sistema Koppen, é Am tropical chuvoso de monção com verão seco e temperatura média anual de 27°C.

Coletou-se uma amostra composta do solo Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVAd<sub>2</sub>) da área experimental na profundidade de 0,0-0,30 m, sendo retiradas cerca de 30 amostras simples para formar a amostra composta dos tratamentos que receberam as maiores doses de Mo para subsidiar o ensaio I. As amostras simples foram retiradas cerca de 0,25 m do centro do sulco de plantio, 30 dias após a aplicação do molibdato de sódio. Para os ensaios II o solo foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contígua ao experimento de campo.

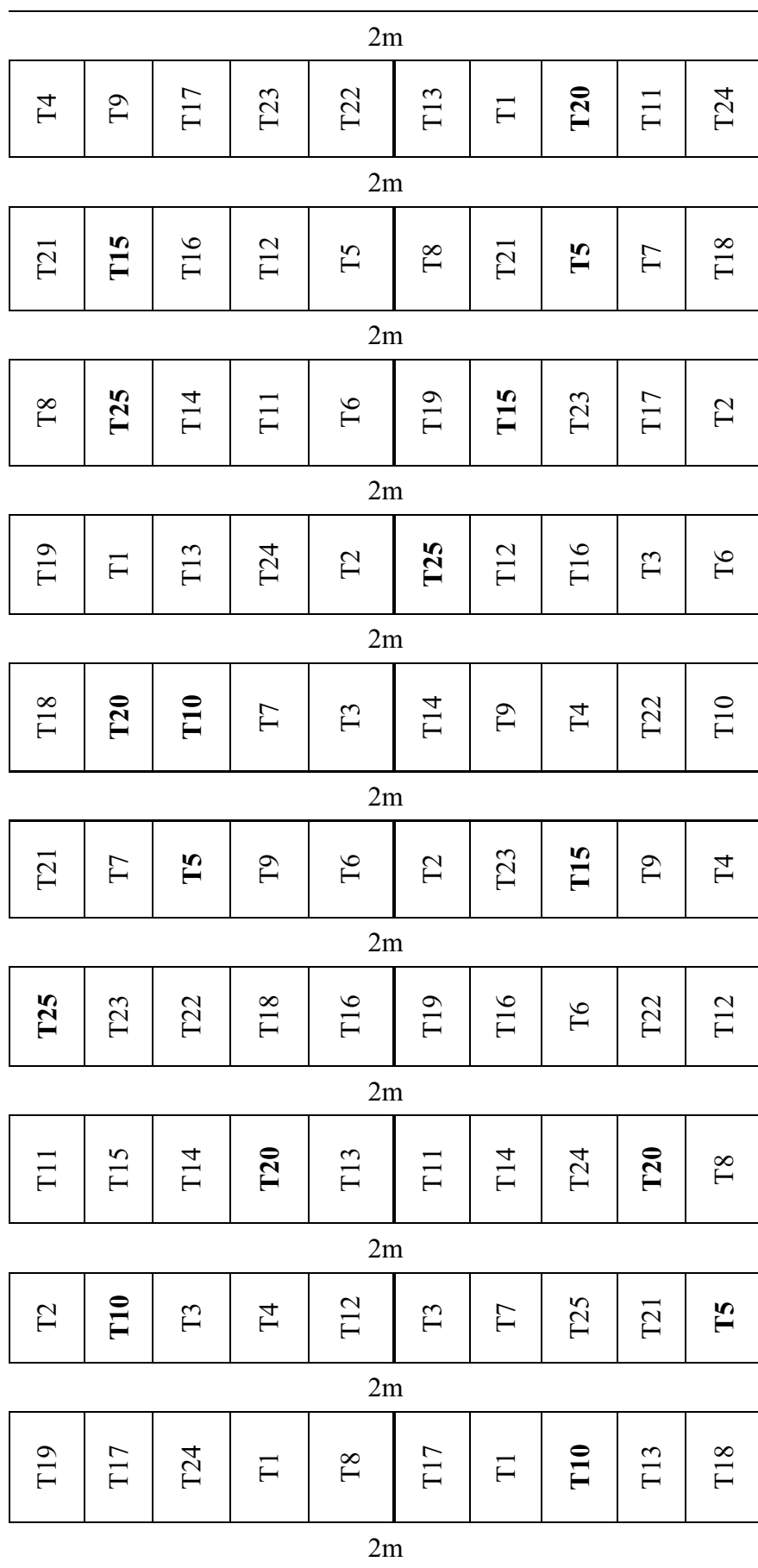


Figura 1. Esquema geral da distribuição dos tratamentos nas unidades experimentais. Em destaque encontram-se os solos com os maiores doses de Mo e N.

Assim, visando estudar melhor o tempo de reação do iodeto de K (KI) com o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) nos extratos oriundos da reação do Melichih-1 com os solos, bem como o mais adequado comprimento de onda para leitura no colorímetro da quantidade extraída de Mo pelo método colorimétrico. Para isso, coletou-se amostras de solo nos tratamentos que receberam  $1.600\text{ g ha}^{-1}$  de Mo (maior dose utilizada no ensaio) nos solos de texturalmente diferentes das três usinas. . Testou-se 4 diferentes tempos de reação KI x  $H_2O_2$  (10, 20, 60 e 120 minutos) e utilizou-se 2 diferentes comprimentos de onda (350 e 420 nm) em 4 repetições. Para cada bloco do ensaio de campo havia 5 tratamentos em que se aplicou  $1.600\text{ g ha}^{-1}$  de Mo, reflexo das interações com diferentes doses de N. Para compor um único número por bloco, retirou-se a média aritmética dos referidos tratamentos, restando 4 repetições. A análise estatística dos dados foi feita em esquema fatorial (4 x 2) com 4 repetições, realizada análise de variância e teste de médias utilizando testadas pelo método de teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Para isso, foram testados os efeitos isolados do tempo de reação e comprimento de onda, bem como sua interação.

## **3.2. ENSAIO II (USO DE EXTRATORES PARA A AVALIAÇÃO DE Mo EM TRES ARGISSOLOS DO NORDESTE SOB O CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR)**

### **3.2. 1. SOLOS UTILIZADOS NO ENSAIO II**

Os solos utilizados neste experimento foram coletados também nos campos experimentais de três diferentes ambientes de produção, uma no Estado de Pernambuco, na Usina Bom Jesus, e outra no Estado da Paraíba, na destilaria Japungu, e, ainda, a terceira, no campo da Estação Experimental de Cana-de-Açúcar do Carpina (EECAC) no estado de Recife, em solos de diferentes texturas como citados anteriormente.



### **3.2.2 SOLO DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE CARPINA**

Para instalar este experimento foi necessário coletar o solo caracterizado como ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Distrocoeso (PAdx) da unidade experimental da estação de cana-de-açúcar de Carpina, na profundidade até 0,30 m em área contigua ao experimento de campo.

### **3.2.3 SOLO DA DESTILARIA JAPUNGÚ**

Para este ensaio II o solo caracterizado como ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico (PVAd<sub>2</sub>) foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contigua ao experimento de campo.

### **3.2.4. SOLO DA USINA BOM JESUS**

Para este ensaio II o solo caracterizado como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVAd<sub>1</sub>). foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contigua ao experimento de campo. Para a realização deste experimento foi necessário realizar-se a correção da acidez do solo de textura argilosa (PVAd<sub>1</sub>) da usina Bom Jesus, o qual apresentava o p H ácido 4,4 (Tabela 3). Para esta correção utilizou-se o método da incubação realizando-se a curva de calibração de p H do solo e para os demais solos PVAd<sub>2</sub> e PVd<sub>x</sub> não foi necessário realizar a correção da acidez do solo.

As doses aplicadas para a correção da acidez do solo PVAd<sub>1</sub> da usina Bom Jesus foram: 0,1,2,3,4,5 t ha<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> p.a. em 500 g de solo de acordo com a capacidade de campo. O solo foi incubado com CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>, relação molar 4:1, em sacos plásticos com capacidade para 1 dm<sup>3</sup> de solo e umidade correspondente a 80% do volume total de poros, por um período de 28 dias. Isso para ter-se a curva de calibração exata do p H do solo. Durante o período de incubação foi realizado acompanhamento da medição do

pH do solo em intervalos de 7 em 7 dias no decorrer da semana. O pH do solo foi determinado em H<sub>2</sub>O em 7, 14, 21 e 28 dias (tabela 1) e (figura 2) seguindo a metodologia da EMBRAPA (1997). Ao término dos 28 dias o pH do solo manteve-se constante. Ao término da incubação, a dose calcário mais adequada ao solo foi a 3 t.ha<sup>-1</sup> com o pH de 6,3. Assim, a partir desta curva de calibração do solo, definiu-se a dose de calcário a ser aplicada. Após realizada a correção do pH, o solo foi seco juntamente com os demais solos e foram pesados, destorroados e colocados em recipientes plásticos com capacidade para 1 Kg de solo.

Os solos foram incubados durante 30 dias com doses crescentes de Mo amostras de 1 kg de solo texturalmente diferentes das respectivas usinas: Japungú solo (PVAd<sub>2</sub>), Estação Experimental de Cana-de-Açúcar de Carpina solo (PVd<sub>x</sub>) e da usina Bom Jesus (PVAd<sub>2</sub>) com 80% de umidade. As doses de Mo utilizadas foram correspondentes a 0, 200, 400, 800 e 1.600 g ha<sup>-1</sup> e a fonte de Mo utilizada foi o molibdato de sódio. Para determinar o Mo recuperado em função do aplicado utilizou-se 4 diferentes extratores químicos: Melhich-1 metodologia descrita por Fontes et. al., 2001, Melhich-3, metodologia descrita por Fontes e Coelho, (2005) acetato de amônio metodologia descrita por Canto e Martins (1996) e água quente metodologia descrita por (Ferreira et. al., 2001). O ensaio foi desenvolvido com 4 repetições. Após a incubação, as amostras de solos foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de malha 4 mm.

Os recipientes com os solos foram levados para a casa de vegetação na Estação Experimental de Cana de Açúcar de Carpina (EECAC). Após a aplicação das doses de Mo, foram devidamente lacrados para que não perdessem umidade. Após o período de 30 dias de incubação, foram colocados para secar ao ar (TFSA). Depois, foram novamente destorroados e passados em peneira de 2mm de malha. Posteriormente foram encaminhados ao laboratório para a determinação do Mo recuperado em função do aplicado por diferentes extratores químicos.

A análises estatística dos dados foi feita utilizando-se esquema fatorial (4 x 3 x 5) com 4 repetições, desdobrando-se as interações duplas. Quando qualitativa aplicou-se Scott-Knott a 5% de probabilidade e quando quantitativa realizou-se regressão. Neste ensaio II, testou-se os efeitos solo e extrator, bem

como sua interação e para os dados quantitativos realizou-se regressão. Quando as interações não foram significativas, estudaram-se os efeitos principais dos fatores e para os efeitos significativos foram estabelecidos modelos de regressão para as variáveis dependentes em função das doses de Mo aplicadas, observando-se a significância dos parâmetros e o coeficiente de determinação.

Tabela 1. Correção do p H do solo Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico (PVA<sub>d1</sub>) com doses crescentes de calcário avaliados durante 28 dias.

Dose (t/ha)	1 <sup>a</sup> semana	2 <sup>a</sup> semana	3 <sup>a</sup> semana	4 <sup>a</sup> semana
	----- p H em H <sub>2</sub> O -----			
0	5,2	5,3	5,3	5,1
1	5,6	5,8	5,3	5,3
2	5,6	5,7	5,6	5,9
3	6,3	5,9	6,0	6,4
4	6,4	6,0	6,2	6,9
5	6,2	6,6	6,6	7,0

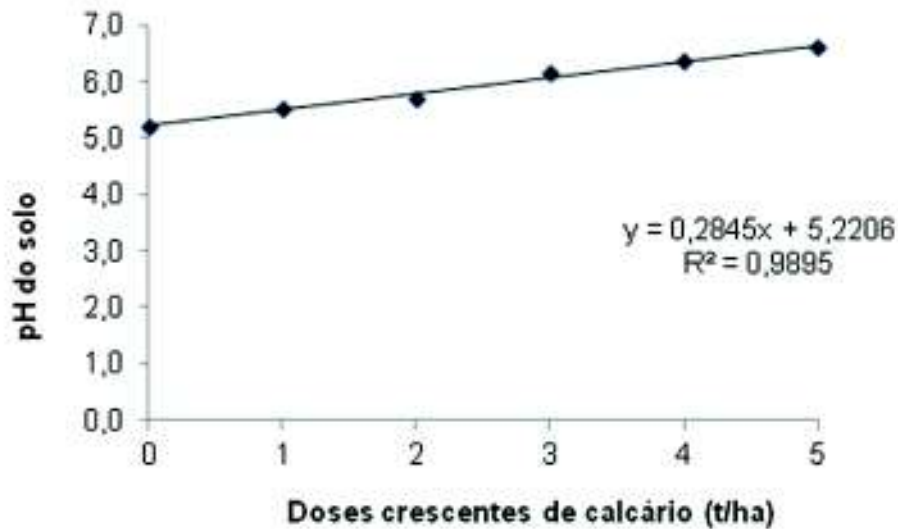


Figura 2. Avaliação do p H do solo com doses crescentes de calcário durante 28 dias de incubação.

### 3.3 ENSAIO III—(DETERMINAÇÃO DE Mo EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR CULTIVADA EM ARGISSOLO DISTRÓFICO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO).

#### 3.3.1 SOLO DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CANA-DE-AÇÚCAR DE CARPINA

Para o ensaio III o solo (PVdx) caracterizado como ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Distrocoeso foi coletado na profundidade até 0,30 m em área contígua ao experimento do campo experimental da EECAC .

Depois este solo foi seco ao ar e posteriormente destorroados e passados em peneira de malha 4 mm. Com base na sua capacidade de campo, aplicou-se as doses crescentes de Mo, correspondentes à 0, 200, 400, 800 e 1.600 g ha<sup>-1</sup> e a fonte de Mo utilizada foi o molibdato de sódio. Os recipientes com os solos foram levados para a casa de vegetação na Estação Experimental de Cana- de- Açúcar de Carpina (EECAC). Após a aplicação das

doses de Mo, foram devidamente lacrados para que não perdessem umidade. Após o período de 30 dias de incubação, foram colocados para secar ao ar (TFSA), o solo foi seco, destorroado e pesado em 12Kg colocados em recipientes plásticos com capacidade para 20 Kg de solo. No dia do plantio fez-se a fertilização do solo com os macro e micronutrientes necessários para o desenvolvimento da cultura. As mudas de cana-de-açúcar utilizadas para o plantio foi da variedade RB92579 apresentando 15 dias de desenvolvimento, encontrando-se em tubetes, prontas para o transplante. Estas mudas foram doadas pela Cetene-PE, com seguro controle fitossanitário. Estas plantas foram irrigadas diariamente durante 120 dias até a coleta da parte aérea.

A variedade utilizada foi a RB92579, atualmente uma das variedades mais plantadas no Nordeste do Brasil, que tem como características: alta brotação, alto perfilhamento em cana planta e cana soca, maturação média, alta produtividade agrícola e teor de sacarose alto, longo período de utilização industrial e médio teor de fibra e ainda não apresenta restrição a ambiente de produção (SIMÕES NETO et al., 2005).

Assim, as plantas de cana-de-açúcar colhidas após 4 meses de cultivos nos vasos foram pesadas, passadas em forrageira e levadas para secagem em estufa de circulação forçada a 65 °C até atingir peso constante. Para determinação do teor de Mo as folhas + 3 da cana-de-açúcar as quais indicam o estado nutricional da planta foram digeridas por meio de solução nitro-perclórica, seguindo método descrito por Polidoro et al. (2006) e a determinação utilizada foi a do método catalítico, em que a oxidação de iodeto com peróxido de hidrogênio em meio ácido é catalisada pelo Mo, que foi determinado por colorimetria (EMBRAPA, 1997).

A análise estatística dos dados do solo e planta foi realizada aplicando-se correlação de Pearson e testando-se o coeficiente de correlação linear até 10% de probabilidade. Neste ensaio III, realizou-se correlação dos teores de Mo obtidos pelos diferentes extratores e o teor de Mo encontrado nas plantas de cana-de-açúcar.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA DOS SOLOS

As caracterizações mineralógicas das frações de argila e silte foram determinadas por difratometria de raios-X (Whitting & Allardice, 1986) (Figuras 3, 4,5,6,7 e 8) para determinação dos principais minerais predominantes da fração argila e silte dos solos (Tabela 2). Foram determinados Fe amorfo e cristalino, extraídos por oxalato ácido de amônio (Feo) e Ditionito – citrato – bicarbonato de sódio (Fed), respectivamente, conforme metodologia descrita por Mehra & Jackson (1960) e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Tabela 2).

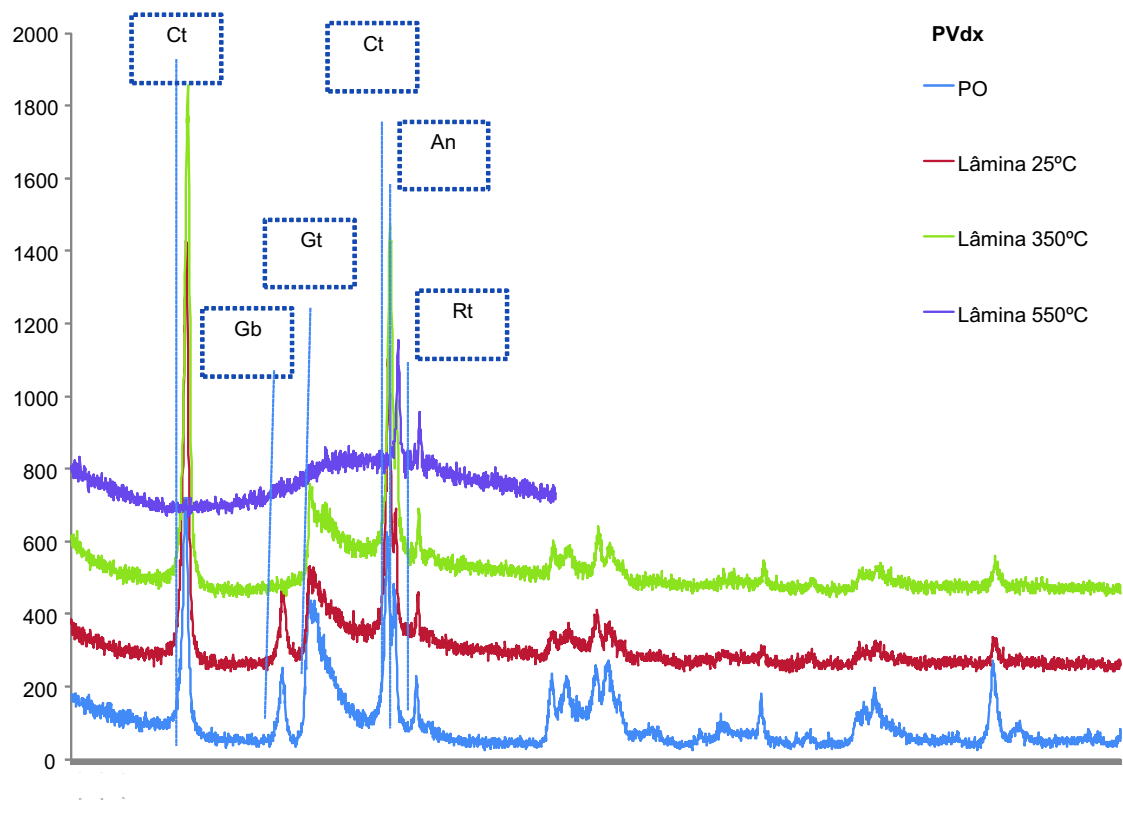


Figura 3. Difratogramas de raio-x da fração argila do solo PVdx sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita; Hm=hematita; An=Anatásio; Rt=Rutilo; Qz=Quartzo; Gb=Gibbsita.

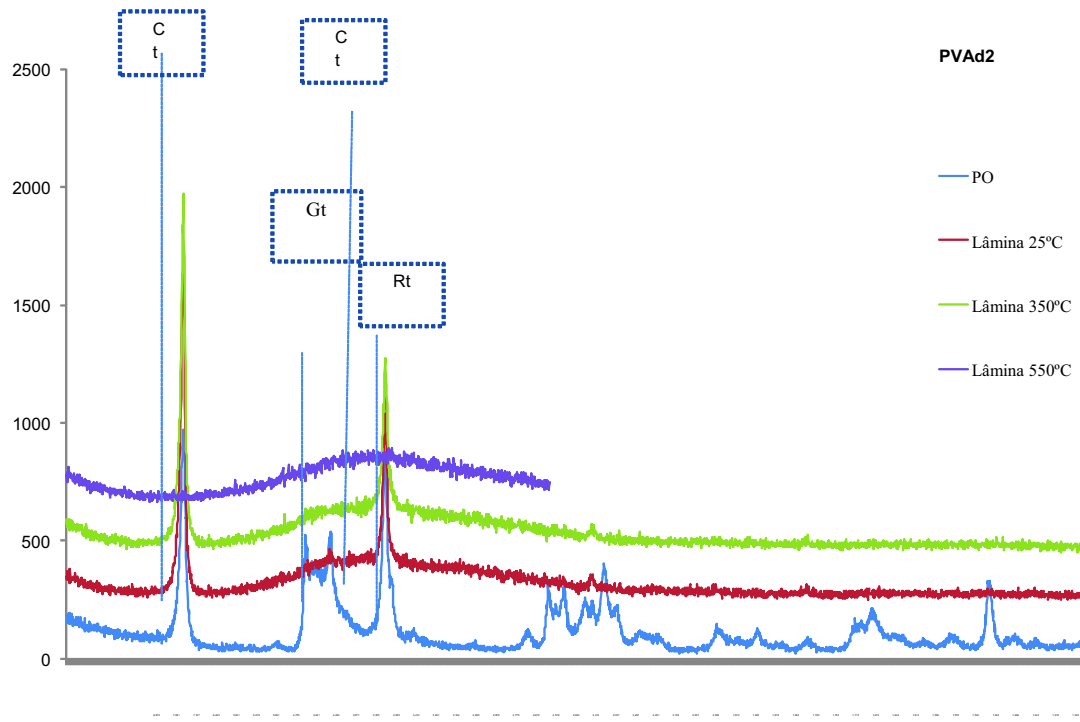


Figura 4. Difratogramas de raio-x da fração argila do solo PVAd<sub>2</sub> sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita; Rt=Rutilo.

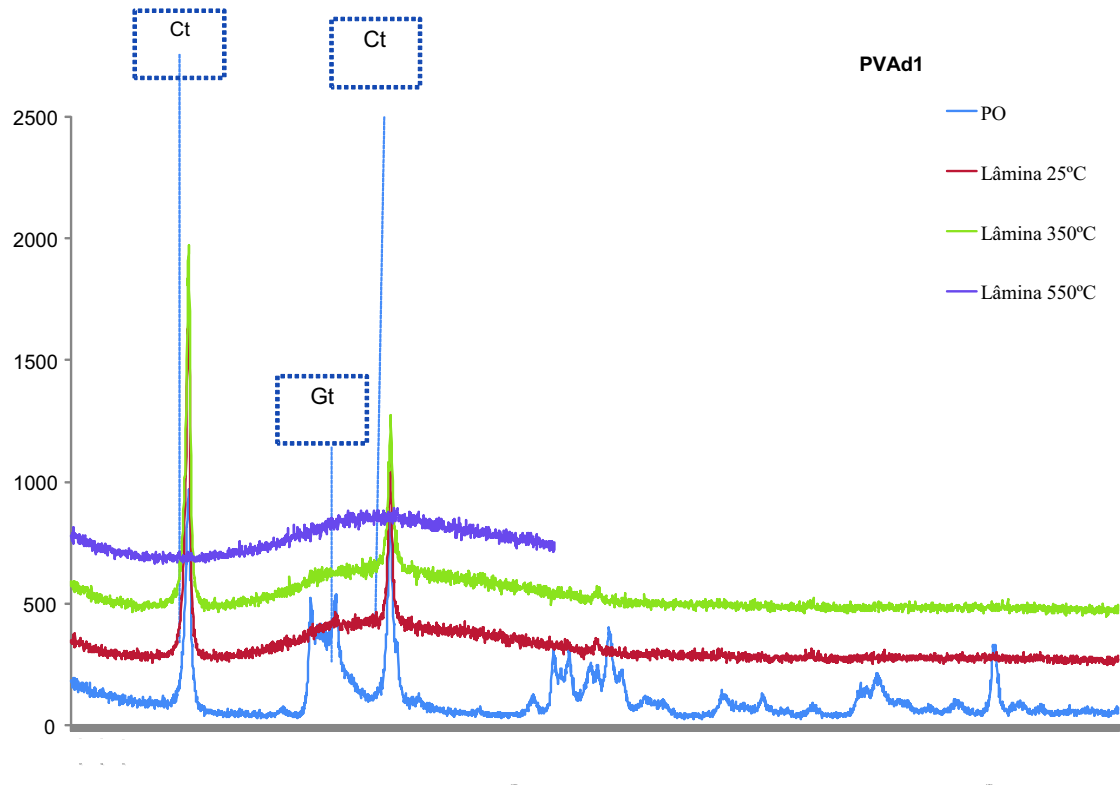


Figura 5. Difratogramas de raio-x da fração argila do solo PVAd<sub>1</sub> sem tratamento. Ct=caulinita; Gt=Goethita.



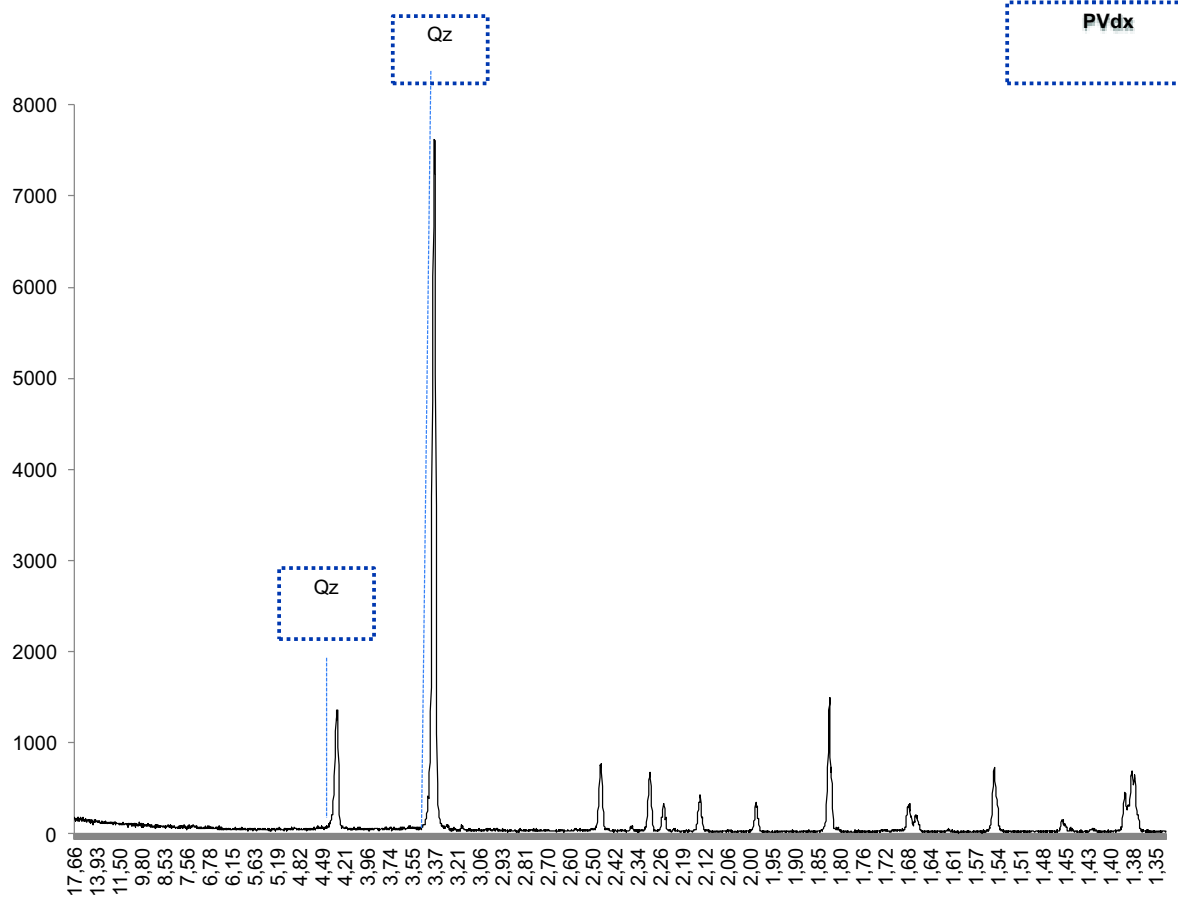


Figura 6. Difractogramas de raio-x da fração silte do solo PVdx sem tratamento.  
Qz=Quartzo

PVAd2

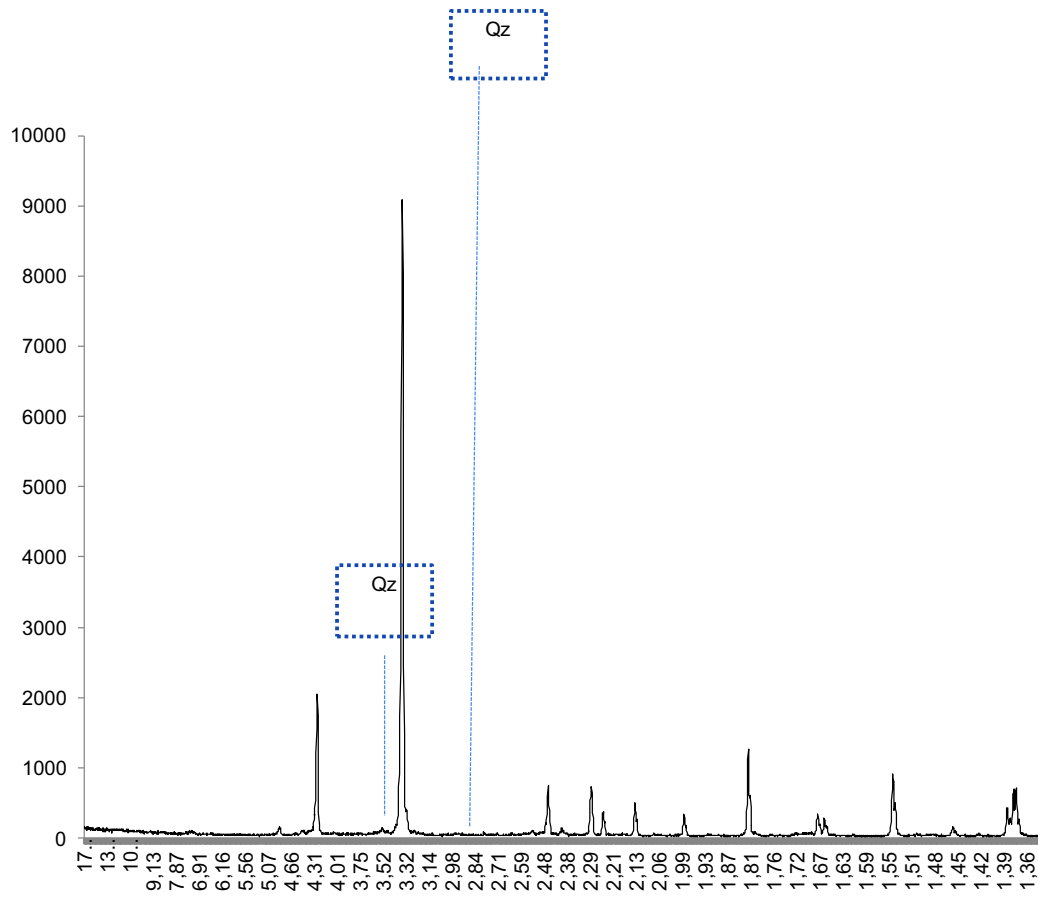


Figura 7. Difratomogramas de raio-x da fração silte do solo PVAd<sub>2</sub> sem tratamento. Qz=Quartzo

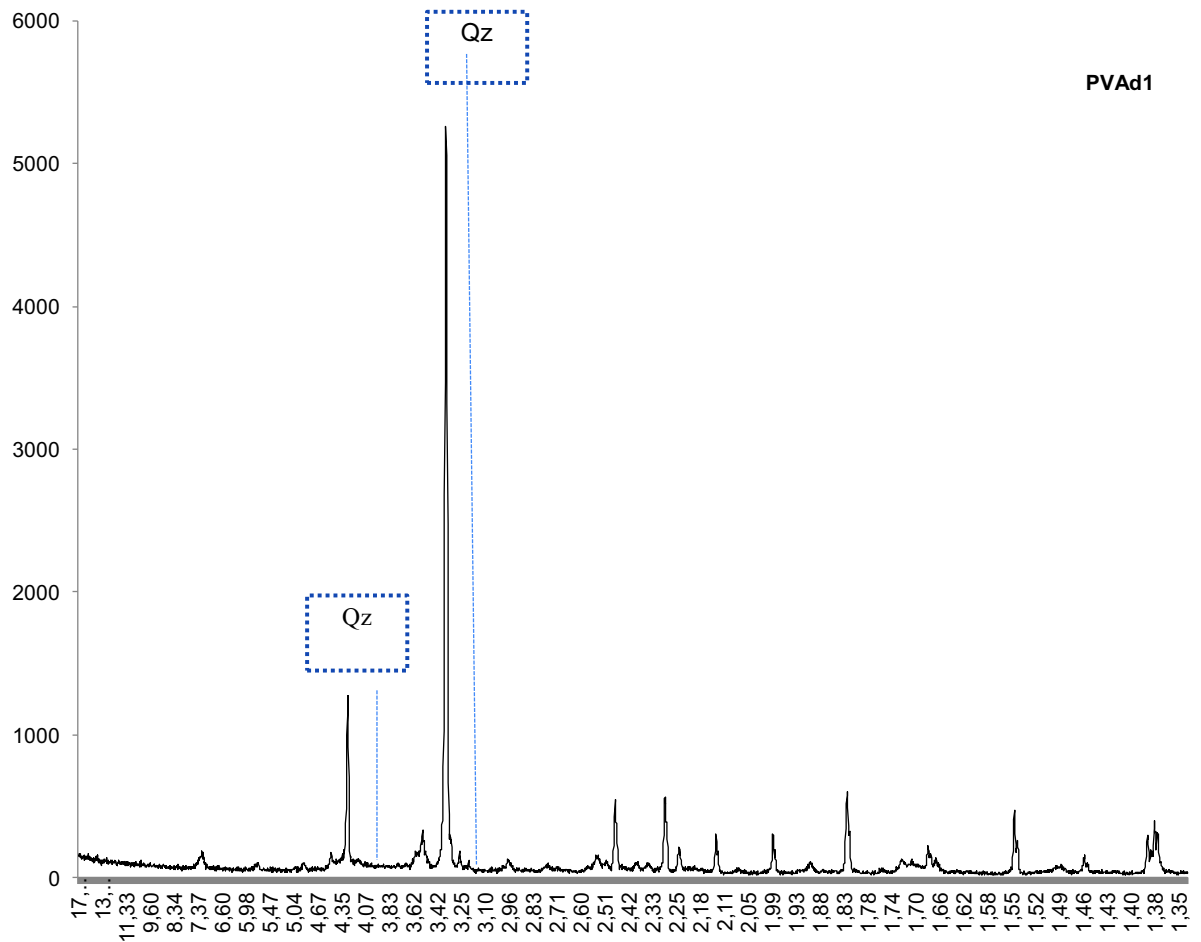


Figura 8. Difractogramas de raio-x da fração silte do solo PVA<sub>1</sub> sem tratamentos.

Qz=Quartzo

Tabela 2. Minerais presentes na fração argila dos solos de textura média (PVd<sub>x</sub>), textura argilosa (PVA<sub>1</sub>) e do solos de textura arenosa (PVA<sub>2</sub>) quantidade de ferro amorfo e cristalino e sua relação.

Solos	Minerais	Feo	Fed	Feo/Fed
		g kg <sup>-1</sup>		
PVdx	Ct, Gt, Hm, An, Rt, Qz	0,18	13,81	0,01
PVA <sub>1</sub>	Ct, Gb, Gt, An, Qz	2,79	18,15	0,15
PVA <sub>2</sub>	Ct, Gb, Qz	2,65	18,98	0,14

Ct=caulinita; Gt=Goethita; Hm=hematita; An=Anatásio; Rt=Rutilo; Qz=Quartzo; Gb=Gibsite; Feo= Fe amorfo ;Fed= Fe cristalino.

Fisicamente, os solos foram caracterizados quanto a sua granulometria para definição de sua classe textural, pelo método do densímetro, densidade

do solo pelo método da proveta, densidade das partículas pelo método do balão volumétrico, condutividade hidráulica pelo método do permeâmetro de coluna vertical e carga constante, capacidade de campo e ponto de murcha permanente pela câmara de pressão de Richards (Tabela 3). Todas as análises físicas seguiram a metodologia da EMBRAPA (1997).

Tabela 3. Caracterização física dos solos dos diferentes ambientes de produção na profundidade até 0,30 m

Característica	Solos		
	PVAd <sub>1</sub>	PAdx	PVAd <sub>2</sub>
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	1,08	1,36	1,50
Dp (g cm <sup>-3</sup> )	2,53	2,56	2,67
Porosidade total (%)	57,31	46,87	43,82
CC (Mg Mg <sup>-1</sup> )	0,22	0,11	0,04
PMP (Mg Mg <sup>-1</sup> )	0,16	0,07	0,03
Ko (cm h <sup>-1</sup> )	19,52	58,78	39,12
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	474	704	887
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	70	80	35
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	456	216	78
Classe textural	Argilo arenosa	Franco arenosa	Arenosa

Foram realizadas as seguintes análises químicas: pH(H<sub>2</sub>O), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, (H+Al), Fe, Cu, Zn, Mn, COT. Os cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> foram extraídos com KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, sendo o Ca<sup>2+</sup> e o Mg<sup>2+</sup> dosados por espectrofotometria de absorção atômica e o Al<sup>3+</sup> por titulometria; o Fe, Cu, Zn, Mn e ainda P, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> foram extraídos por Mehlich-1, sendo o P dosado por colorimetria, o K<sup>+</sup> e o Na<sup>+</sup> por fotometria de emissão de chama e os demais por espectrofotometria de absorção atômica; a acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> e dosada por titulometria; o COT foi determinado por combustão úmida com dicromato de potássio e dosado por titulometria (Tabela 4). Todas as análises químicas seguiram recomendação da EMBRAPA (1997). O P-rem foi determinado segundo metodologia de Alvarez V. et al. (2000). Para a CMAP, as amostras de solo receberam doses de P

baseadas no valor de P-rem (Alvarez V. e Fonseca, 1990). Amostras de TFSA de cada solo foram saturadas com soluções de concentrações crescentes de P em  $\text{CaCl}_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$ , adotando-se as isotermas de Langmuir para estimar a CMAP (Novais e Smith, 1999). (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização química dos solos dos diferentes ambientes de produção na profundidade até 0,30 m sem aplicação de Mo.

Característica	Solos		
	PVAd <sub>1</sub>	PAdx	PVAd <sub>2</sub>
pH (H <sub>2</sub> O)	4,40	6,00	6,50
Fe (mg dm <sup>-3</sup> )	186,6	101,1	29,70
Cu (mg dm <sup>-3</sup> )	0,40	0,50	0,90
Zn (mg dm <sup>-3</sup> )	4,90	8,70	5,30
Mn (mg.dm <sup>-3</sup> )	0,80	10,3	1,80
P (mg dm <sup>-3</sup> )	4,00	25,00	7,00
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,06	0,15	0,04
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,03	0,03	0,02
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,20	0,00	0,00
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,50	2,53	1,00
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,50	1,55	0,90
(H + Al) (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	5,90	2,20	1,40
COT (dag kg <sup>-1</sup> )	3,36	1,51	0,70
CMAP (mg cm <sup>-3</sup> )	0,90	0,52	0,26
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	11,99	34,72	40,67
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,09	4,26	1,96
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	8,19	6,46	3,36
V (%)	13,36	65,94	58,35
m (%)	52,3	0,00	0,00

### 3.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Mo (CMAMo)

As doses de Mo para a determinação da CMAMo foram realizadas com base no trabalho realizado por Fontes e Coelho (2005), definindo-se os pontos de adsorção: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 55, 60, 75, 90, 100, 120 e 140 mg L<sup>-1</sup>) a partir da solução padrão de Mo, a qual foi preparada com (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O em KCL 0,06 mol L<sup>-1</sup> e adicionada em tubetes plásticos que continham 1,0 g de cada solo, com três repetições para cada ponto, sem ajuste de pH. As misturas foram agitadas durante 24 h e em seguida centrifuga a 2.500 rpm por 5 minutos, e os extratos filtrados em papel de faixa azul Wthamam 45 e analisados para determinação de Mo. A curva padrão foi preparadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O em KCL 0,06 mol L<sup>-1</sup>. As Isotermas de Langmuir foram usadas para determinar a CMAMo nos solos (Fontes et al., 2000). O tempo de reação de 10 minutos do KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi rigorosamente controlado em todas as amostras de solo. Utilizou-se recipientes plásticos descartáveis para a realização das análises. Utilizou-se o aparelho colorimétrico para a leitura das amostras. Os reagentes com suas respectivas concentrações foram preparados de acordo com Fontes e Coelho (2000), (tabela 5).

Tabela 5. Soluções e reagentes utilizados para a determinação de Mo em extrato do solo pelo método do iodeto de potássio (Fontes e Coelho et. al., 2000).

Solução	Concentração	Reagentes
Iodeto de Potássio	0,25% (m/v)	KI
Peróxido de Hidrogênio	0,02% (v/v), doze gotas de Brij	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%), Brij 30% (v/v)
Fluoreto de Amônio	0,25% (v/v), doze gotas de Brij	NH <sub>4</sub> F (40%), Brij30 % (v/v)
Ácido Clorídrico	0,150 mol L <sup>-1</sup>	HCl (37%)
Estoque de Mo	1.000 mg L <sup>-1</sup>	Internacional (Merk Tritizol)

Para realização da CMAMo utilizou-se amostras de apenas dois solos: o PVAd<sub>2</sub> proveniente da Usina Japungú e o PVAd<sub>1</sub> oriundo da Usina Bom Jesus, porque eles apresentavam características químicas, físicas e mineralógicas antagônicas.

### **3.6. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Mo NO SOLO NOS ENSAIOS I E II**

A dosagem de Mo foi realizada de acordo com Fontes et al. (2000). No ensaio II, para a realização das leituras de Mo nos extratos dos solos como água quente, foi necessário fazer-se determinadas adaptações, pois, a reação do KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> só ocorre em meio ácido, utilizando-se HCl 0,125 mol L<sup>-1</sup>. De acordo com a reação do KI com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a concentração de Mo na solução, preparou-se uma curva padrão, cujas concentrações de Mo na solução de leitura variaram entre (0 e 300 mg L<sup>-1</sup>). A reação na solução de leitura ocorreu pela adição de três mililitros de solução padrão da curva de leitura<sup>1</sup>, adicionada de um mililitro de solução de NH<sub>4</sub>F e um mililitro de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um mililitro de solução de KI. Esta ordem foi rigorosamente seguida na adição dos reagentes. Os extratos foram acondicionados em recipientes descartáveis com capacidade para 25 mL. As misturas foram homogeneizadas e posteriormente colocadas em cubo de quartzo de 1,0 cm e levadas a um espectrofotômetro GBC-UVV911A, ajustando-se para leitura em comprimento de onda de 350 nm. A leitura dos extratos de solos em absorbância foi determinada exatamente 10 minutos após a adição do último reagente (KI) para todas as soluções. Após a calibração da curva padrão, as amostras foram analisadas seguindo-se o mesmo procedimento, adicionando-se em lugar da solução padrão de Mo três mililitros de extratos das amostras de solos respectivamente com cada extrator utilizado. Esses procedimentos foram repetidos três vezes em cada amostra de solo.

Para o ensaio I, realizou-se a leitura no espectrofotômetro também no comprimento de onda de 420 nm, em diferentes tempos de contato do KI com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em extratos da reação solo/Melhch-1 (10, 20, 60 e 120 minutos). Para cada tempo de reação do (KI+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) preparou-se com o extrato de Mehlich-1 novas reações de (KI+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### **3.7. USO DE EXTRATORES QUÍMICOS E DETERMINAÇÃO DE Mo EM SOLOS PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO**

Para extração de Mo nos três solos utilizou-se 4 tipos de extratores diferentes: Mehlich- 1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente. O acetato de amônio foi tamponado a pH 7,0. Para a água quente foi necessário que se acidificasse a amostra para que pudesse ocorrer a reação do KI e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todos os extratos de solos tiveram o mesmo meio de determinação de Mo, que foi o método colorimétrico, seguindo a metodologia proposta por Fontes e Coelho (2000).

### **3.8. EXTRAÇÃO DE Mo COM MEHLICH-1 (M-1) e MEHLICH-3 (M-3)**

A extração de Mo dos diferentes solos foi realizada pela adição de 50,0 mL de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) ou Mehlich-3 (CH<sub>3</sub> COOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub>F 0,015 mol L<sup>-1</sup> + HNO<sub>3</sub> 0,013 mol L<sup>-1</sup> + EDTA 0,001 mol L<sup>-1</sup>) pesando-se 5,0 g de solo em erlenmeyers de 125 mL, adicionando 0,5 g de carvão vegetal ativado. Depois de 5 minutos de agitação horizontal e decantação de 16 h, a mistura foi filtrada, e os extratos foram analisados para determinação de Mo. Para os solos PVAd<sub>1</sub> e PADx utilizou-se 10 g de carvão vegetal ativado. O carvão ativado tem função da eliminação da coloração deixada pela matéria orgânica existente no solo. Pois, esta matéria orgânica deixa o extrato do solo com coloração escura mesmo este extrato sendo transparente e o carvão consegue deixar o extrato límpido. Quando o solo tem altos teores de matéria orgânica deve-se colocar uma quantidade maior de carvão ativado. Pois, com isso não se perde muito tempo com o clareamento do extrato a ser analisado.

### **3.9. EXTRAÇÃO DE Mo COM ÁGUA QUENTE**

As amostras dos três tipos de solo foram pesadas em triplicatas para a extração do Mo. Pesou-se 0,25 g de solo e 0,8 g de carvão vegetal ativado em



béquer de 150 mL adicionando-se 50 mL de água destilada (o peso dos beques e da água foram anotados para o controle e precisão). Depois, foram agitados por 5 minutos e pesados com aproximação de 0,01 g. Logo após, tampou-se o béquer com vidro de relógio, levando-se o conjunto para chapa aquecedora a 160 °C. Esperou-se até o início da fervura e, passados 10 minutos foram retirados todos os beques da chapa quente, na mesma ordem em que foram colocados. Depois, retirou-se o vidro de relógio e pesou-se o béquer, reconstituindo-se o peso inicial com água destilada. Após retirados da chapa, os béqueres foram pesados e, após corrigidos os pesos, os conteúdos foram filtrados e armazenados em recipientes plásticos. Posteriormente, os extratos foram acondicionados em frascos de polietileno livres de quaisquer impurezas, evitando assim a contaminação dos extratos e assim, armazenados em refrigerador para a determinação do Mo, conforme metodologia descrita por Fontes et. al. (2000).

### **3.10. DETERMINAÇÃO DE Mo EXTRAÍDO COM ÁGUA QUENTE UTILIZANDO O MÉTODO COLORIMÉTRICO**

Após a extração com água quente determinou-se a concentração de Mo nos solos pelo método colorimétrico com a reação do KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando os reagentes descritos na (tabela 5). Segundo Fontes et. al. (2000) a reação do KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorre em pH ácido sempre com o MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> estiver presente nos extratos, o qual será detectado pela absorvância. Assim, foi necessário realizar modificações na metodologia para acidificar o meio. Então, utilizou-se 1 mL do extrato de solo em recipientes com capacidade de 25 mL e 2 mL de HCl 0,125 mol L<sup>-1</sup>. Desta forma foi possível se realizar a leitura no colorímetro em comprimento de onda de 350 nm num tempo de reação KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 minutos, o qual deve sempre ser rigorosamente controlado para evitar interferência nos teores de Mo.

### **3.11. EXTRAÇÃO DE Mo COM ACETATO DE AMÔNIO**

A metodologia de extração de Mo com acetato de amônio foi adaptada através da metodologia proposta por (Canto e Martins 1996), para que se pudesse determinar o Mo nos solos pelo método colorimétrico. Desta forma, as amostras de solo (TFSA) foram levadas a estufa a 60 °C por 2 horas. Depois das amostras secas, elas foram tamisadas manualmente usando-se peneiras de 10 e 80 mesh. O material remanescente na peneira de 10 mesh foi descartado e, o que ficou retido em 80 mesh foi triturado em gral de ágata e misturado novamente para a homogeneização completa de todo material. Pesou-se 6,3 g de cada amostra de solo em erlenmeyer de vidro de 150 mL adicionando-se 100 mL de acetato de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup> com pH na faixa de 6,5 a 7,0. Em seguida todos os erlenmeyers foram colocados em agitador horizontal por 15 h. Após este período, todo o conteúdo foi devidamente filtrado em papel de faixa azul selecta (número 589) e posteriormente todo o material foi armazenado em refrigerador para a determinação do Mo pelo método colorimétrico.

### **3.12. DETERMINAÇÃO DE Mo EXTRAÍDO COM ACETATO DE AMÔNIO UTILIZANDO O MÉTODO COLORIMÉTRICO**

Para determinação da concentração de Mo nos extratos das amostras dos solos, fez-se uma adaptação metodológica no método descrito por Canto e Martins (1996). Assim, foi necessário acidificar o meio com HCl 0,125 mol L<sup>-1</sup> para que fosse possível realizar as leituras pelo método colorimétrico, segundo a metodologia de Fontes (1981).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. AVALIAÇÃO DE ADAPTAÇÃO METODOLÓGICA NA DOSAGEM DE Mo PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO

Assim, analisando os dados do ensaio observa-se que para todos os solos há interação entre o tempo de reação dos reagentes de trabalho e o comprimento de onda utilizado para leitura das amostras no colorímetro (Tabela 5). No solo mais arenoso (PVA<sub>d2</sub>) a leitura no comprimento de onda de 350 nm diferiu da realizada no comprimento de onda de 420 nm, independente do tempo de reação dos reagentes de trabalho, comportamento semelhante ao que ocorreu com os solos mais argilosos (PA<sub>dx</sub> e PVA<sub>d1</sub>), apenas no tempo de reação dos reagentes de trabalho correspondente a 10 minutos. Para esses solos, nos demais tempos de reação, não importa ler em 350 ou 420 nm. Desta maneira, sabe-se que a reação do (KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ocorre em meio ácido com MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o qual é detectado em absorvância nos extratos. Assim, Fontes et. al., 2000 determinando Mo no solo extraídos com Mehlich-1 através do método catalítico do iodeto de potássio e peróxido de hidrogênio em 16 solos de Minas Gerais, testou o uso de dois comprimentos de onda, 350nm e 420 nm com tempos de reação de (10, 20, 60,120) minutos. Desta modo, os autores observaram que o comprimento de onda 350nm teve maior importância devido a sua melhor sensibilidade na determinação do Mo do que ao de 420nm, pois observou que este teve menor sensibilidade. E os mesmos autores também observaram que a melhor correlação entre os tempos estudados, foi ao comprimento de onda de 350nm aos 10 minutos de reação e ao tempo de 20 minutos já teve um aumento na absorvância e decréscimo na sensibilidade de detecção do Mo e queda na linearidade da curva.

Por outro lado, quando se considera o tempo de reação dos reagentes de trabalho, observa-se que apenas no solo mais arenoso (PVA<sub>d2</sub>), o tempo de reação recomendado pela Embrapa (1997), difere estatisticamente dos demais tempos testados, independente do comprimento de onda utilizado para a leitura das amostras no colorímetro (Tabela 6). Isso sugere que nesse caso é

recomendável seguir a recomendação da Embrapa (1997) para não se correr o risco de superestimação dos teores de Mo no solo, aumentando-se o tempo de reação dos reagentes de trabalho, mesmo que para diferentes comprimentos de onda de leitura das amostras.

Segundo Zainjun et al. (2005) testando novo método para determinação de Mo com a reação do Mo (VI) no espectrofotômetro com (DHPHF) reagente analítico 9-(2,4 dihydroxyphenyl)-2,3,7- trihydroxyl)-6-fluorone em tecidos vegetais, afirmaram que também dentro da escolha do sufarcante terá alta importância os resultados obtidos, pois dependendo da natureza deste, seja aniônica ou catiônica, isso pode ter grandes influências na solubilidade dos reagentes e exibir diferentes efeitos na absorbância, ou seja, influenciar no comprimento de onda. Os autores ainda destacam que o método colorimétrico é mais preciso comparado com o método de determinação de absorção atômica em forno de grafite. E concluem afirmando que este método colorimétrico tem alta sensibilidade, rapidez, excelente seletividade e boa estabilidade.

Neste teste de avaliação dos diferentes tempos de contato dos reagentes analíticos utilizados para determinação do Mo pelo método da reação (KI + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), pôde-se observar grande diferença na coloração dos extratos utilizados para a leitura no colorímetro. Estes extratos apresentavam-se da coloração crescente do amarelo para o laranja e, por fim, cor laranja escuro. Deve ter tido alta interferência da própria solução analítica em maior contato com os minerais do solo, causando assim maior dissolução e disponibilidade de Mo.

Para solos mais argilosos (PVAd<sub>x</sub> e PVAd<sub>1</sub>) se o comprimento de onda utilizado para leitura das amostras for 420 nm, o tempo de reação dos reagentes de trabalho pode ser qualquer um entre 10 e 120 minutos, porque não há alteração estatística no teor de Mo do solo das amostras (Tabela 6). Vale enfatizar, porém, que se o comprimento de onda para leitura das amostras for 350 nm, mesmo em solos mais argilosos (PVAd<sub>x</sub> e PVAd<sub>1</sub>), o tempo de reação dos reagentes de 10 minutos, como recomendado pela Embrapa (1997), mostrou-se o mais adequado, porque diferentemente do que ocorreu com o solo mais arenoso (PVAd<sub>1</sub>), em outros tempos de reação pode haver subestimação dos teores de Mo do solo.

Tabela 6. Teor de molibdênio nos solos PVAd<sub>1</sub>, PVAd<sub>x</sub> e PVAd<sub>2</sub> em função do tempo de reação entre os reagentes de trabalho e o comprimento de onda utilizado no colorímetro, média, análise da variância e coeficiente de variação dos dados

Fator	Comprimento de onda (nm)		Média
	350	420	
Tempo de reação (min.)	mg dm <sup>-3</sup>		
	PVAd <sub>2</sub>		
10	0,020 Ba	0,001 Bb	0,013
20	0,050 Aa	0,030 Ab	0,039
60	0,050 Aa	0,040 Ab	0,044
120	0,010 Cb	0,030 Aa	0,021
Média	0,032	0,025	
	F		
Comprimento de onda	7,32*		
Tempo de reação	61,87***		
Comprimento*Tempo	30,78***		
C.V. (%)	18,11		
	PAdx		
10	0,280 Aa	0,020 Ab	0,150
20	0,040 Ba	0,020 Aa	0,030
60	0,050 Ba	0,040 Aa	0,045
120	0,010 Ba	0,070 Aa	0,040
Média	0,095	0,037	
	F		
Comprimento de onda	4,03*		
Tempo de reação	3,61*		
Comprimento*Tempo	5,69**		
C.V. (%)	125,76		
	PVAd <sub>1</sub>		
10	1,250 Aa	0,030 Ab	0,640
20	0,050 Ba	0,020 Aa	0,035
60	0,040 Ba	0,040 Aa	0,040
120	0,010 Ba	0,050 Aa	0,030
Média	0,337	0,035	
	F		
Comprimento de onda	298,14***		
Tempo de reação	288,25***		
Comprimento*Tempo	298,57***		
C.V. (%)	27,01		

Letras maiúsculas iguais na coluna e letras minúsculas iguais na linha não diferem significativamente pelo teste de tukey a 5% de probabilidade.

\*, \*\* e \*\*\* significativo a 0,1, 1 e 5% de probabilidade pelo teste F, respectivamente. <sup>ns</sup> não significativo.

## 4.2. EXTRATORES QUÍMICOS DE Mo EM DIFERENTES SOLOS

Podemos observar a grande diferença entre os extratores que foram adicionados aos solos para extrair o Mo, os quais apresentam as seguintes composição química, como o Mehlich-1 ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl +  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Mehlich-3 ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  +  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{F}$  +  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  de EDTA ácido), acetato de amônio tamponado a pH 7,0 e água quente a pH 5,8. Observa-se de imediato as grandes diferenças entres estes extratores quanto a presença de ácidos, agentes complexantes e diferenças em relação ao pH.

De forma geral, neste estudo foram encontradas diferenças significativas na extração de Mo entre os solos PVAd<sub>1</sub>, PAdx e PVAd<sub>2</sub> com o uso dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e Acetato de Amônio, observando-se que nos solos mais argilosos (PAdx e PVAd<sub>1</sub>) esses extratores detectaram maiores teores de Mo que no solo mais arenoso (PVAd<sub>2</sub>), independente da dose de Mo aplicada nos solos (Tabela 7). Com o extrator Água quente apenas o solo mais argiloso (PVAd<sub>1</sub>) se destaca dos demais, apresentando os menores teores de Mo detectados por esse extrator, independente da dose de Mo aplicada nos solos, com exceção da dose de  $200 \text{ g ha}^{-1}$  de Mo, que não apresentou diferença estatística entre os solos (Tabela 7).

As prováveis diferenças que ocorreram no Mo recuperado por diferentes extratores foram decorrentes das diferenças químicas dos solos e também a cada tipo de extrator utilizado, o que de certa forma influenciou diretamente na sua disponibilidade. Segundo Brasil e Muraoka (1997) algumas características intrínsecas dos próprios extratores podem indicar as condições de solo-cultura mais adequadas para obtenção de sua maior eficiência.

O Mehlich-3 é um extrator que possui composição ácida podendo ser utilizado em diversos tipos de solos e desta forma, apresentar-se eficiente preenchendo os sítios de troca aniônica, que teve alta contribuição na determinação dos teores de Mo recuperados neste trabalho.

Sabe-se que os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 não são influenciados pelos valores de pH dos solos, sejam estes ácidos ou neutros. Estes extratores se encaixam perfeitamente para análises químicas dos solos mais intemperizados devido a estas características.

Os teores de Mo detectados nos solos apresentaram a seguinte sequência crescente: Água quente < Mehlich-1 < Mehlich-3 < Acetato de amônio. Os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 possivelmente devem ser os extratores mais adequados para os solos estudados por serem solos bastantes intemperizados (Tabelas 2, 3 e 4). No entanto, sabe-se que o extrator duplo ácido Mehlich-1 é muito utilizado no Brasil por extrair P do solo. Esta solução extratora além de ser multielementar, pode ser utilizado nas análises dos solos que apresentam pH ácidos e neutros.

Como é muito conhecido o Mehlich-1 é um extrator bastante utilizado nos laboratórios de rotina e apresenta muitas vantagens na sua utilização. Além de ser um extrator multielementar, o Mehlich-1 permite obter extratos límpidos que decantam facilmente, dispensando a filtração das suspensões de solo. No entanto, outras características são importantes para a escolha de um extrator, entre elas podemos citar o custo, facilidade de manuseio e reprodutibilidade (Alvarez V. 1988).

Desta forma, utilizou-se este extrator para a extração do Mo nos solos, pois o Mehlich-1 consegue extrair o Mo da fração solúvel na solução do solo. Neste experimento, aplicou-se doses crescentes de Mo e incubou-se durante 30 dias para observar o seu comportamento em relação a disponibilidade. Observou-se nos resultados obtidos, que este extrator conseguiu extrair Mo nos três tipos de solos utilizados no experimento. Porém, estas quantidades foram diferentes, isto por estar relacionado com as características químicas e mineralógicas destes solos. Como estes solos possuem diferentes capacidades de adsorver o Mo, o que deve ter acontecido foi a dissolução de minerais que continham Mo ou o deslocamento do elemento que estava retido nas superfícies sólidas do solo para a solução, por ânions capazes de competir com o Mo pelos sítios de retenção. Provavelmente, o molibdato que fora

adsorvido na superfície das partículas do solo, pode ser substituído por outros ânions, por meio de troca de ligações. Entretanto, estes ânions quando presentes em soluções ácidas, reduzem a readsorção de Mo. Mas cabe ressaltar que a seletividade de adsorção de Mo é maior do que a desses ânions e, assim o processo de troca de ligantes não é dominante na extração.

Como o Mehlich-1 é um extrator ácido, desta maneira pode extrair frações que a planta não conseguiria extrair com a mesma intensidade as quantidades de Mo. Por isso, deve-se ter a planta como base extratora sempre. Segundo Polidoro (2000) é indicado o uso destes tipos de extratores para avaliar os teores de Mo no solo por serem os extratores que mais estão correlacionados com as plantas.

Os extratores químicos e a água quente utilizados neste ensaio têm particularidades inerentes em relação a sua composição química. Desta forma, estes extratores podem atingir à diferentes compartimentos dos solos, e com isso obter a capacidade de extrair diferentes frações de Mo nos solos estudados, como foi o caso dos extratores mais ácidos os quais apresentaram maiores valores de extração em relação à água quente (Tabela 7). Estas extrações também podem ser afetadas diretamente pelas características inerentes do próprio solo como: o teor de argila, tipo do argilomineral, teor de matéria orgânica, entre outros. Sendo assim, o extrator ideal seria aquele que fosse capaz de extrair a mesma quantidade independentemente do tipo de solo sem sofrer interferência da matriz do solo. No caso específico do Mo, sua disponibilidade é dependente do pH e da capacidade do solo em adsorvê-lo (Vistoso et. al., 2005).

Observando os teores de argila nos três solos (Tabela 3), os teores de Mo detectados pelo extrator Mehlich-1 sem aplicação de Mo variou entre 0,009 e 0,342 mg dm<sup>-3</sup> (Tabela 7), sendo que PVAd<sub>1</sub> argilosa apresentou o maior valor de Mo extraído, isto devido aos processos mineralógicos e as características do próprio solo. A partir daí a extração torna-se crescente como consequência da aplicação de Mo aos solos. Fontes e Alvarez (2001) estudando outro micronutriente (B) constataram que os teores de argila e de matéria orgânica foram características do solo que influenciaram na maior recuperação do B aplicado no solo a medida que esses teores decresceram, diferentemente do



que ocorreu com o Mo nessa pesquisa, onde foi mais extraído a medida em que os teores de argila, matéria orgânica e óxidos de Fe e Al cresceram (Tabelas 2, 3 e 7). Assim, Fontes e Coelho (2000) afirmaram que a adsorção de  $\text{MoO}_4^{2-}$  nas frações orgânicas e minerais do solo controlam a disponibilidade do Mo para as plantas.

Para o extrator Mehlich-3 os teores de Mo detectados quando não se aplicou Mo ficaram entre 0,133 e 1,148  $\text{mg dm}^{-3}$  (Tabela 7). Fontes e Coelho, (2005) trabalhando com solos do estado de Minas Gerais observaram teores que variaram de 0,130 a 2,120  $\text{mg kg}^{-1}$  para o extrator Mehlich-1 e 0,570 a 1,550  $\text{mg kg}^{-1}$  para o extrator Mehlich-3. Lillienftein (2000) fracionou Mo em amostras de solo do cerrado com diferentes manejos agrícolas e obteve teores de Mo, somando todas as frações, variando de 3,210 a 3,920  $\text{mg Kg}^{-1}$ . Neste trabalho existem frações mais “disponíveis” como as orgânicas e inorgânicas que provavelmente foram dissolvidas pelos ácidos presentes no extrator.

O Mehlich-3 por ser um extrator com uma maior quantidade de  $\text{NH}_4$  e no processo de determinação tem-se dentre os reagentes utilizados  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e KI, isto fez com que esse extrator atingisse melhor os compartimentos do solo e assim, extraísse maiores quantidades do Mo do que o Mehlich-1. Sem contar que além disso, a presença do complexante EDTA, fez com que as extrações de Mo fossem maiores comparando Mehlich-1 e Mehlich-3 (Tabela 7). Este complexante ajuda na determinação dos micronutrientes presentes nos solos.

Em trabalho realizado por Silva et al. (1999) os autores mostraram que o extrator Mehlich-3, por ser menos influenciado por características do solo, sua composição granulométrica é, portanto, o mais indicado para predizer o estado do P sobre uma larga variação de solos. Considerando que o P é um ânion no solo assim como o Mo, é possível que o extrator tenha um comportamento semelhante em relação aos processos de extração de Mo. Segundo Fontes e Coelho (2005), a extração de Mo com Mehlich-3 garante maior precisão na determinação da disponibilidade de Mo em solos do que Mehlich-1.

A Água quente foi o extrator que menos retirou Mo do solo, dentre os extratores avaliados (Tabela 7), provavelmente em virtude de sua baixa sensibilidade a determinadas características dos solos. Os teores de Mo encontrados nos solos quando não receberam Mo e o extrator foi a água

quente variaram entre 0,00,9 e 0,021 mg dm<sup>-3</sup>. Verificou-se que no solo PVAd<sub>1</sub> este método não conseguiu retirar o Mo, porque, provavelmente, devido as características adsorptivas deste solo, o Mo fica fortemente retido, ou seja, o pouco que se conseguiu retirar de Mo, foi provavelmente o que estava prontamente disponível na solução do solo. Como os solos, a exemplo do PVAd<sub>1</sub>, são bastante intemperizados e, geralmente apresentam altos teores de óxidos de Fe e Al, influenciando negativamente a disponibilidade de Mo, mesmo que esse tipo de solo apresente altos teores de Mo.

Estes resultados também estão relacionados com a baixa capacidade de extração do método devido a não acidez da água, para retirar dos sítios de adsorção o Mo retido. Para os solos mais arenosos (PVAd<sub>2</sub> e PAdx) o extrator água quente comportou-se de forma oposta, ou seja, as maiores extrações de Mo ocorreram neste método (Tabela 7). Este comportamento se repetiu em todas as doses aplicadas de Mo.

Quando o extrator utilizado foi o acetato de amônio e não se aplicou Mo aos solos, os teores de Mo variaram de 0,001 à 3,862 mg dm<sup>-3</sup> e, em média, foi o extrator que mais retirou Mo do solos (Tabela 7).

O extrator acetato de amônio foi o mais sensível as características mineralógicas do solo, pois conseguiu extrair mais Mo do que os outros extratores avaliados, mesmo com o tamponamento do pH da solução (Tabela 7). Isto provavelmente foi devido ao maior contato dos constituintes minerais do solo com a solução extratora, ou seja, ocorreu preenchimento dos compartimentos do solo e dos constituintes das frações minerais, deslocando mais facilmente o elemento para a solução do solo, provavelmente devido ao maior tempo de contato da solução extratora com a superfície de contato dos solos estudados. Isto provavelmente, devido a maceração indicada na metodologia realizada no almofariz de ágata, favorecendo a exposição dos constituintes minerais do solo com à solução extratora. Este método de determinação de Mo no solo apresenta algumas desvantagens, como esse processo de maceração e o cuidado redobrado para a não contaminação do material, o que o torna extremamente trabalhoso, principalmente em solos mais arenosos.

Canto e Martins (1996) obtiveram bons resultados ao desenvolver metodologia para a determinação de Mo em solos e fertilizantes orgânicos utilizando como extrator o acetato de amônio e leitura realizada através de espectrofotômetro de absorção atômica em forno de grafite. Os autores observaram que não houve diferença significativa entre os tempos de agitação de 7 e 15 h. Com isso neste trabalho optou-se pelo tempo de agitação de 7 h pela maior praticidade na operacionalidade da análise.

Silva et al. (1999) trabalhando com vários métodos de extração de Mo, observaram que resina e Mehlich-3 foram os extratores mais sensíveis às variações das diferentes características dos solos e retiraram Mo do solo na seguinte ordem decrescente: resina>Mehlich-3>Mehlich-1. O Mehlich-1 é classificado com um extrator ácido e atua na dissolução de determinadas frações do solo, enquanto, o Mehlich-3 atua como agente complexante nos solos devido a presença do EDTA. O extrator Mehlich 3 mostrou maior capacidade de extrair Mo do que o Mehlich-1, possivelmente pela sua capacidade ácida e pela presença do EDTA, porque a presença desta substância melhora a extração dos micronutrientes presentes no solo.

Tabela 7. Teor de molibdênio recuperado nos solos PVAd<sub>1</sub>, PVAdx e PVAd<sub>2</sub> utilizando-se os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente em diferentes doses de molibdênio aplicadas aos solos, média, análise da variância e coeficiente de variação dos dados

Fator	Extratores				Média
	Mehlich-1	Mehlich-3	Acetato	Água quente	
mg dm <sup>-3</sup>					
0 g ha <sup>-1</sup> de Mo					
Solo					
PVAd <sub>2</sub>	0,009 Bd	0,133 Cb	0,001 Ca	0,021 Ac	0,041
PVdx	0,297 Ab	0,856 Ba	0,280 Bd	0,025 Ac	0,364
PVAd <sub>1</sub>	0,342 Ac	1,148 Ab	3,862 Aa	0,009 Bd	1,340
Média	0,216	0,712	1,381	0,018	
F					
Extrator					988,47***
Solo					1.571,76***
Extrator*Solo					948,27***
C.V. (%)					
11,50					
200 g ha <sup>-1</sup> de Mo					
PVAd <sub>2</sub>	0,022 Bc	0,141 Cb	0,945 Ba	0,018 Ac	0,282
PVdx	0,315 Ac	1,057 Ba	0,636 Cb	0,029 Ad	0,509
PVAd <sub>1</sub>	0,436 Ac	1,156 Ab	3,980 Aa	0,006 Ad	1,395
Média	0,258	0,785	1,854	0,018	
F					
Extrator					812,27***
Solo					562,81***
Extrator*Solo					324,27***
C.V. (%)					
13,61					
400 g ha <sup>-1</sup> de Mo					
PVAd <sub>2</sub>	0,041 Cc	0,163 Cb	0,320 Ca	0,030 Ad	0,139
PVdx	0,323 Bc	1,030 Bb	1,066 Ba	0,030 Ad	0,612
PVAd <sub>1</sub>	0,459 Ac	1,260 Ab	3,823 Aa	0,004 Bd	1,386
Média	0,274	0,818	1,736	0,022	
F					
Extrator					1.541,10***
Solo					1.414,94***
Extrator*Solo					652,90***
C.V. (%)					
9,40					

Letras maiúsculas iguais na coluna e letras minúsculas iguais na linha não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

\*\*\* significativo a 0,1 de probabilidade pelo teste F.

\* Interação Extrator e Solo

Continuação (Tabela 7). Teor de molibdênio recuperado nos solos PVAd<sub>1</sub>, PVAd<sub>x</sub> e PVAd<sub>2</sub> utilizando-se os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, acetato de amônio e água quente em diferentes doses de molibdênio aplicadas aos solos, média, análise da variância e coeficiente de variação dos dados

Fator	Extratores				Média
	Mehlich-1	Mehlich-3	Acetato	Água quente	
800 g ha <sup>-1</sup> de Mo					
PVAd <sub>2</sub>	0,047 Cc	0,150 Cb	0,552 Ca	0,028 Ad	0,194
PVdx	0,365 Bc	0,129 Aa	0,636 Bb	0,029 Ad	0,54
PVAd <sub>1</sub>	0,726 Ac	1,244 Ab	3,933 Aa	0,006 Bd	1,477
Média	0,379	0,841	1,707	0,021	
F					
Extrator					896,42 <sup>***</sup>
Solo					456,41 <sup>***</sup>
Extrator*Solo					991,99 <sup>***</sup>
C.V. (%)					11,43
1.600 g ha <sup>-1</sup> de Mo					
PVAd <sub>2</sub>	0,051 Cc	0,222 Cb	0,772 Ca	0,031 Ad	0,269
PVdx	0,386 Bc	1,777 Ba	1,063 Bb	0,030 Ad	0,664
PVAd <sub>1</sub>	0,768 Ac	1,306 Ab	3,815 Aa	0,008 Bd	1,474
Média	0,379	0,841	1,707	0,021	
F					
Extrator					817,76 <sup>***</sup>
Solo					634,27 <sup>***</sup>
Extrator*Solo					250,50 <sup>***</sup>
C.V. (%)					12,16

Letras maiúsculas iguais na coluna e letras minúsculas iguais na linha não diferem significativamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

\*\*\* significativo a 0,1 de probabilidade pelo teste F.

\* Interação Extrator e Solo

#### 4.3. AVALIAÇÃO DO Mo RECUPERADO EM FUNÇÃO DO Mo APLICADO POR DIFERENTES EXTRATORES EM DIFERENTES SOLOS

Os dados dos teores de Mo recuperados em função do Mo aplicado no solo PVAd<sub>2</sub> pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3, água quente e acetato de amônio se ajustaram a modelos lineares crescentes, ou seja, a medida que se adicionou Mo ao solo, a disponibilidade de Mo cresceu (Figura 9). O ajuste foi

mais significativo quando o extrator utilizado foi o Mehlich-3, seguido do Mehlich-1 e posteriormente, com menor ajuste a água quente. Isso significa que o extrator Mehlich-3 é mais estável na determinação do Mo no solo. Os coeficientes lineares são muito baixos e demonstram uma maior capacidade de extração do Mehlich-3 e uma menor capacidade da água quente. Por exemplo, quando o extrator é Mehlich-3 para cada  $\text{g ha}^{-1}$  que se aplica neste solo, é possível se recuperar, ou seja, estará a disposição da planta, apenas  $0,0000524 \text{ mg dm}^{-3}$  de Mo (Figura 9). Sabe-se que os extratores ácidos como, por exemplo, o Mehlich-1 podem ser capazes de extrair formas labéis e não-labéis de micronutrientes e assim podem apresentar a tendência de superestimar os teores obtidos. (Fontes et. al., 2005) trabalhando com doses crescentes de Mo em solos do estado de Minas Gerais observou teores que variaram de 0,13 a 2,12  $\text{mg kg}^{-1}$  para o extrator Mehlich-1 e de 0,57 a 1,55  $\text{mg kg}^{-1}$  para o Mehlich-3. Devido a composição do Mehlich-3 ele pode ter formado complexos que fizeram a atividade do Mo diminuir, estabilizando o elemento o que fez com que a sua concentração no extrato fosse aumentasse. O mesmo autor observou correlação significativa dos teores obtidos pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3, matéria orgânica, e óxidos de Fe amorfo e cristalino e com o pH (correlação negativa), sendo isso um indicativo de que as características do solo influenciam a quantidade de Mo extraída.

Especificamente para água quente pôde-se constatar a baixa sensibilidade do método de extração, que mesmo contendo solução de fluoreto de amônio na dosagem pelo método colorimétrico, que auxilia na complexação do Al liberando Mo que estava ligado ao metal, sua capacidade de extração foi muito baixa.

De forma geral, as variações no teor de Mo recuperado em função do Mo aplicado por diferentes extratores químicos, são decorrentes das diferenças na composição química e mineralógica de cada solo e também devido a composição química dos extratores. Isso tudo resultante dos processos mineralógicos dos solos, influenciando na sua disponibilidade.

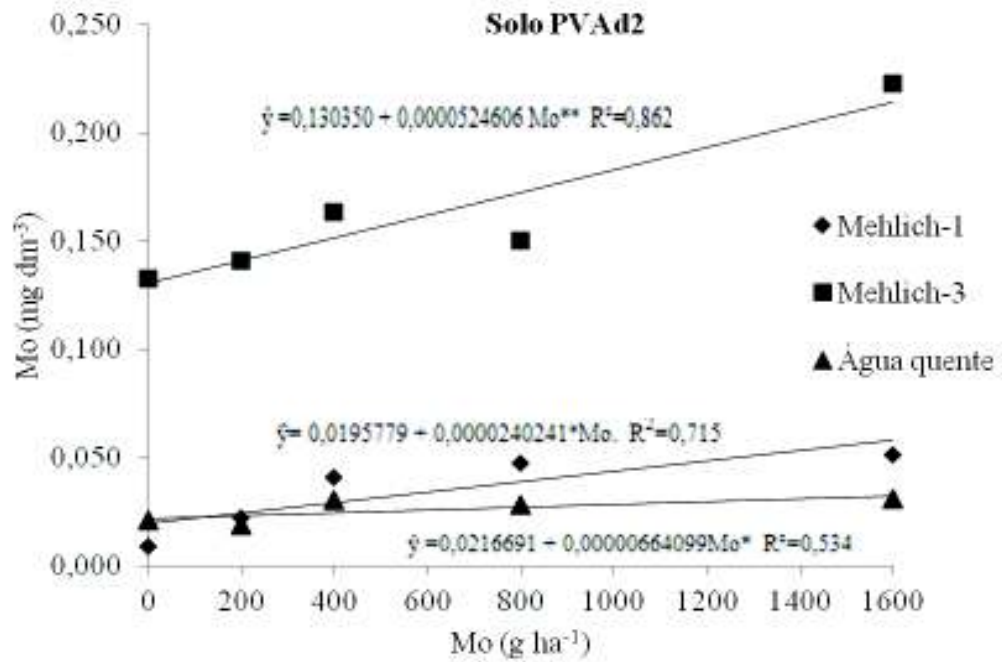


Figura 9. Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd<sub>2</sub> em função do molibdênio incubados por 30 dias extraídos com Mehlich-1, Mehlich-3 e água Quente determinado com o método colorimétrico.

Os dados dos teores de Mo recuperados em função do Mo aplicado no solo PVAd<sub>2</sub> pelo extrator acetato de amônio não se ajustaram a nenhum modelo estatisticamente significativo (Figura 10).

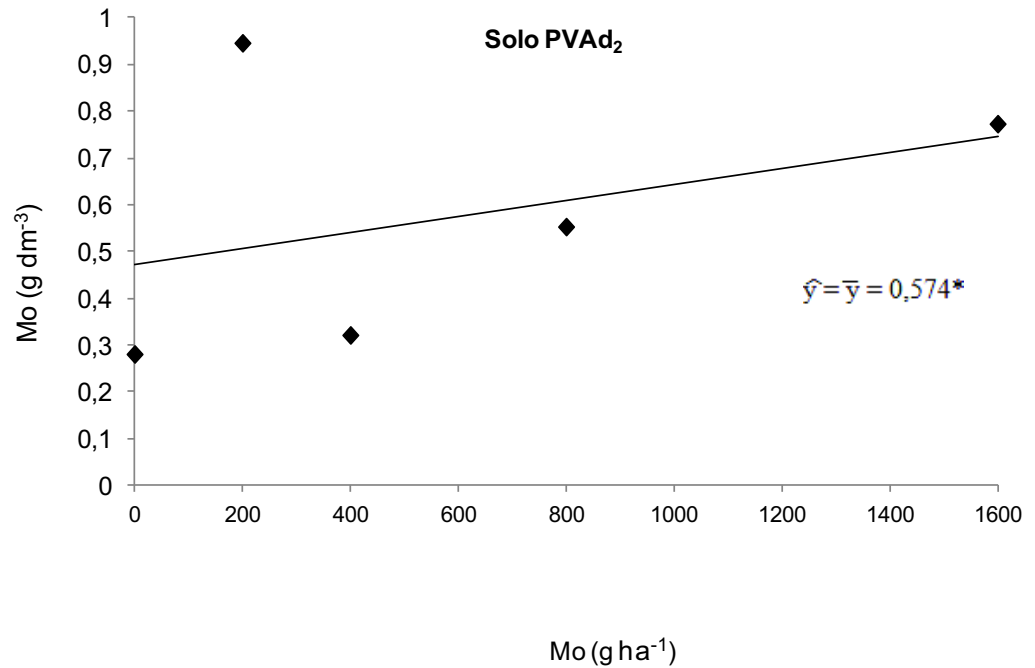


Figura10. Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd<sub>2</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.

O extrator acetato de amônio apresentou-se instável, possivelmente pelo elevado número de ações previstas no protocolo para extração do Mo. Isso interfere e proporciona uma dispersão dos dados, que matematicamente não se ajustam a modelos pré-definidos. No entanto, é evidente a capacidade crescente de extração do acetato de amônio a medida em que se elevou as doses aplicadas de Mo ao solo. Esse comportamento apresentado pelo acetato de amônio se estendeu aos demais solos estudados (Figuras 11 e 12), evidenciando ainda mais as dificuldades metodológicas encontradas para a extração de Mo utilizando-se esse extrator.



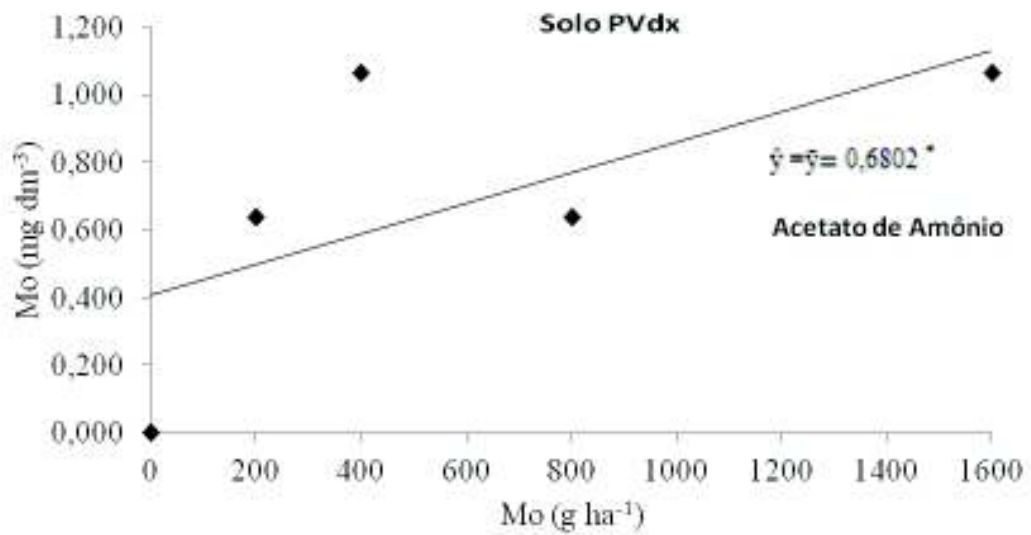


Figura 11. Teor de molibdênio recuperado no solo PVdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.

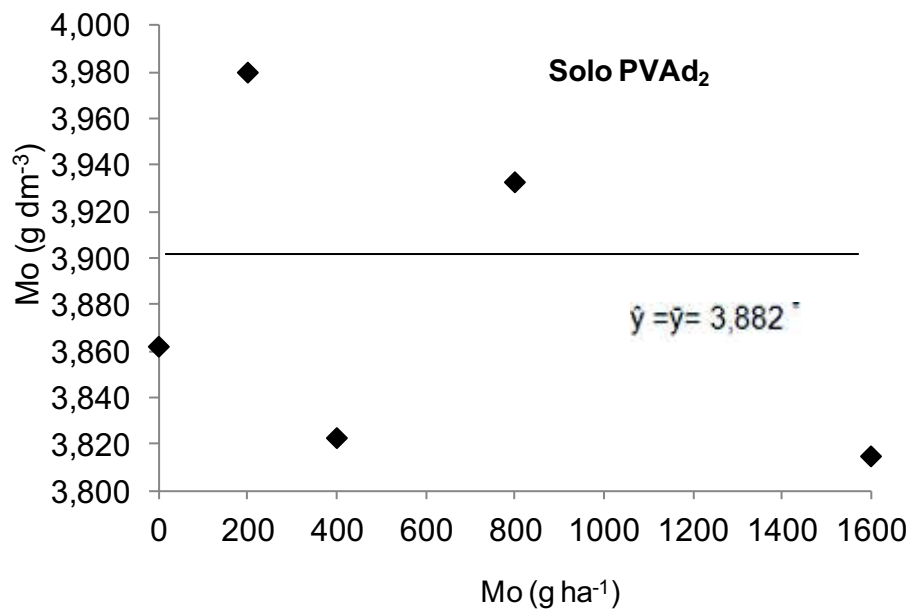


Figura 12. Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd<sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator acetato de amônio.

Outrossim, é como se o extrator acetato de amônio não fosse influenciado pela saturação do solo com Mo, ou não tivesse sensibilidade de extrair Mo, mesmo que fracamente adsorvido. Como é um extrator de pH relativamente elevado pode ser que ele promova uma maior adsorção do Mo, desfavorecendo uma maior extração do elemento.

Outra hipótese é que haja um envelhecimento muito rápido das ligações do Mo com os colóides ligantes, como ocorre com o P em solos muito intemperizados. Porém, isso não seria uma hipótese aceitável para os solos muito arenosos, como o PVAd2, onde o acetato de amônio também não atuou ou não teve um comportamento matemático adequado a nenhum modelo pré-definido.

Os dados de Mo recuperado em função do aplicado referentes ao extrator água quente quando utilizado como método de extração nos solos mais argilosos (PVdx e PVAd<sub>1</sub>) apresentaram comportamento semelhante ao acetato de amônio, ou seja, não se ajustaram a nenhum modelo de regressão pré-definido (Figuras 13 e 14). Isso significa que quando os solos se tornam mais restritivos a liberação de Mo por suas características químicas, físicas e mineralógicas, a água quente não acessa o Mo, mesmo em doses mais elevadas.

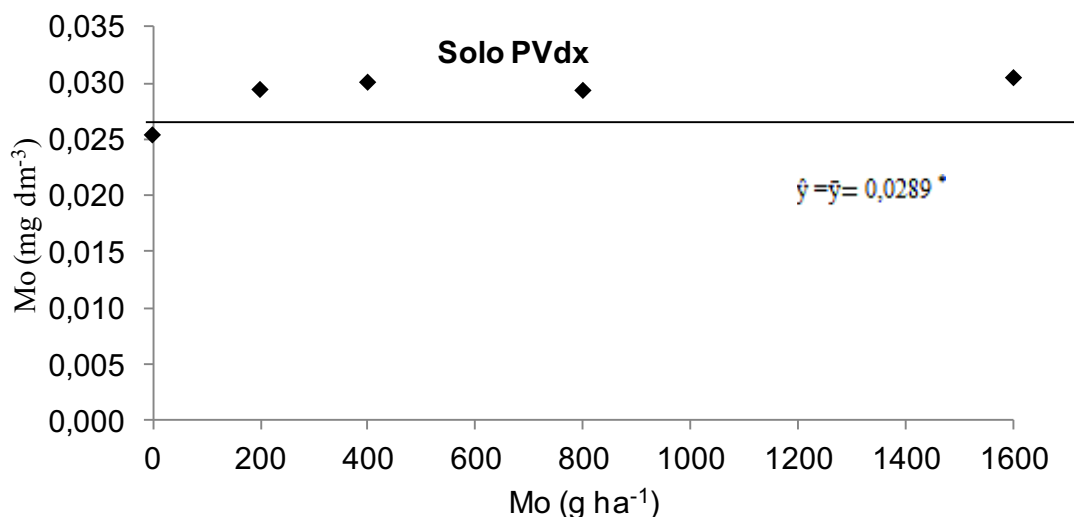


Figura 13. Teor de molibdênio recuperado no solo PVdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator água quente.

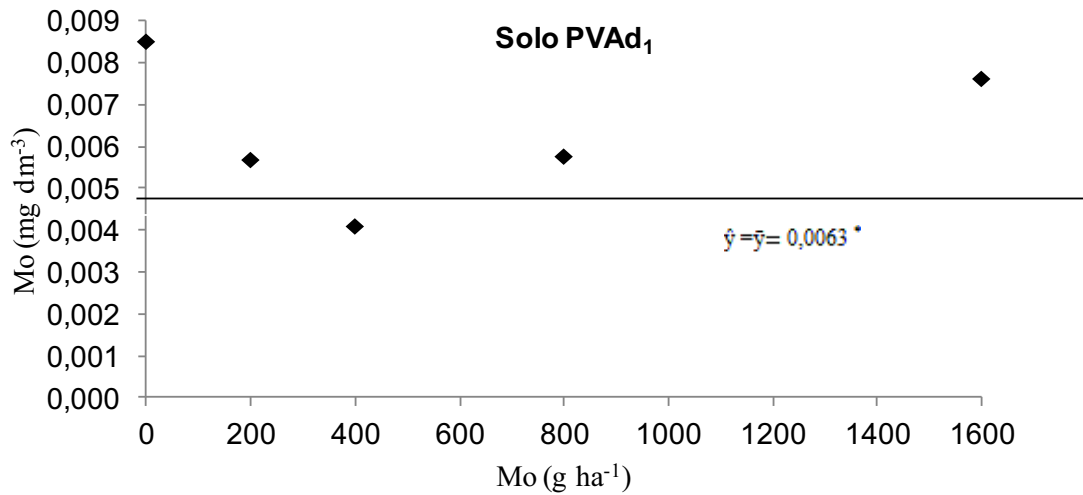


Figura 14. Teor de molibdênio recuperado no solo PVd<sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se o extrator água quente.

Nesse caso, especificamente como o extrator é muito fraco, possivelmente só extrairia o que está prontamente disponível na solução do solo. Isso viabiliza a hipótese de um envelhecimento precoce das ligações covalentes do Mo com os constituintes do solo, a tal ponto que não permite, mesmo em doses elevadas de Mo aplicadas a migração de fração significativa para a solução do solo que pudesse ser extraída pela água quente. Argawall e Patel (1998) encontraram Mo no solo extraído com água quente, sendo possível detectar o Mo disponível. Os autores também determinaram Mo total usando digestão nitroperclórica e constataram que, em média, o teor de Mo extraído pela água quente foi 8 vezes menor do que o Mo total em todas as amostras de solo estudadas.

Quando os extratores ácidos atuam eles proporcionam uma extração crescente e periódica de Mo, como é o caso do Mo recuperado pelo Mehlich-1 e Mehlich-3 em função do Mo aplicado nos solos PAdx e PVAd<sub>1</sub> (Figuras 15 e 16).

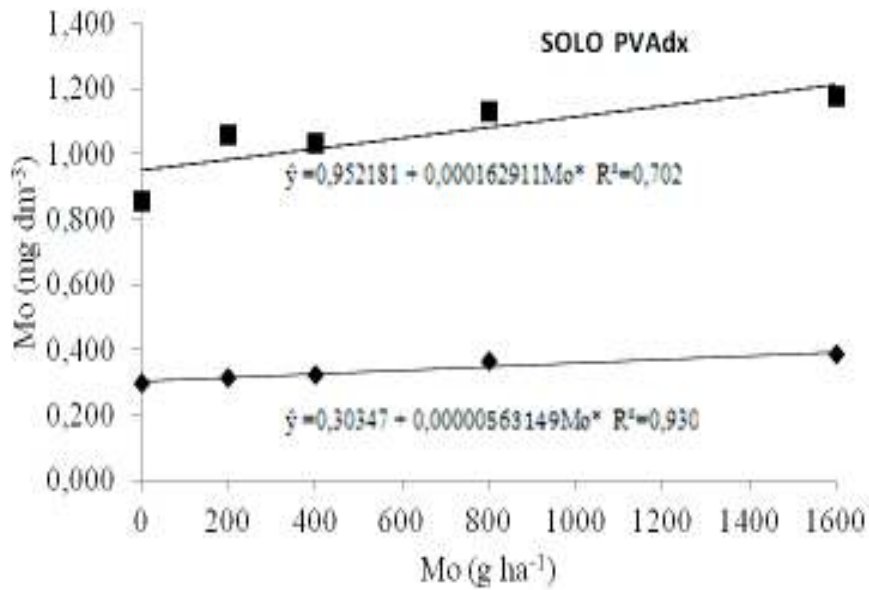


Figura 15. Teor de molibdênio recuperado no solo PAdx em função do molibdênio aplicado utilizando-se os extratores  $\blacklozenge$  Mehlich-1 e  $\blacksquare$  Mehlich-3.

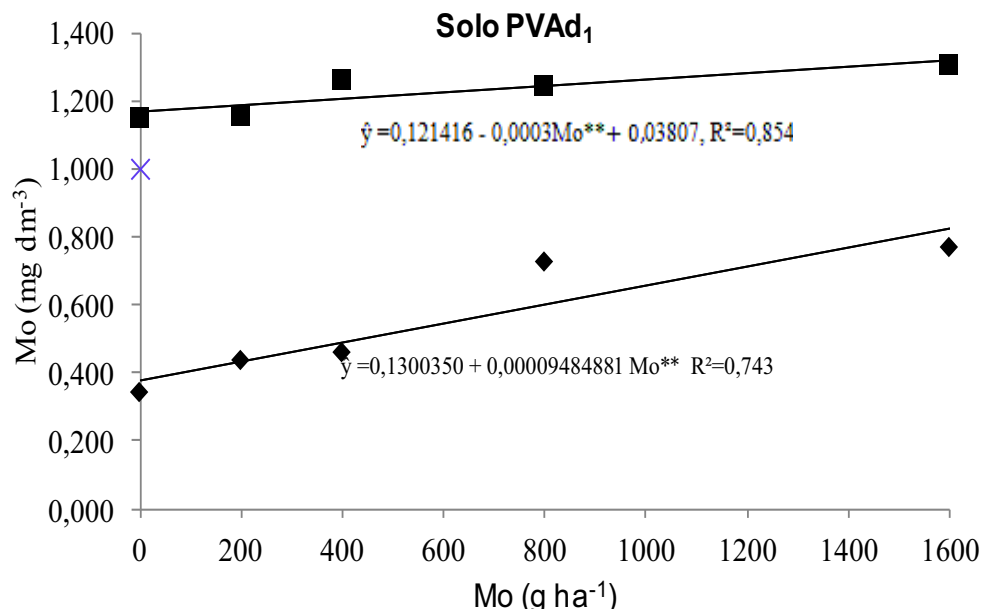


Figura 16. Teor de molibdênio recuperado no solo PVAd<sub>1</sub> em função do molibdênio aplicado utilizando-se os extratores  $\blacklozenge$  Mehlich-1 e  $\blacksquare$  Mehlich-3.

Os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3, mesmo considerando que possa haver um envelhecimento precoce do Mo aplicado, eles conseguem acessar não apenas o Mo fracamente adsorvido, como formas lábeis que já iniciaram um processo de envelhecimento, porém permitem esse acesso, como o caso das ligações primárias do fosfato. É como se as muitas ligações da “teia de aranha” em que o Mo irá se infiltrar quando no início do processo permita acesso, principalmente quando os extratores forem ácidos, como o Mehlich-1 e o Mehlich-3.

#### **4.4. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Mo NO SOLO (CMAMo)**

A CMAMo foi determinada nos solos PVAd<sub>1</sub> e PVAd<sub>2</sub> e de acordo com o que se esperava, no solo argiloso (PVAd<sub>1</sub>) a CMAMo foi mais de 4 vezes maior do que no solo arenoso (PVAd<sub>2</sub>) (Figura 17 A e B). Esse comportamento é semelhante ao que ocorre com o P em solos mais intemperizados. Assim, solos como o PVAd<sub>1</sub> com características químicas, físicas e mineralógicas (Tabelas 2, 3 e 4) que lhes confere alto poder de adsorção, normalmente refletem essa característica quando é determinado seu poder de adsorção, por meio da análise de sua CMAMo.

Essa é uma característica importante, porque interfere diretamente na quantidade de Mo recomendada para solos que apresentam muito diferença no seu poder de adsorver esse elemento. É mais sensato sugerir-se doses de Mo mais elevadas em solos de alto poder de adsorção do que em solos onde essa adsorção é reduzida. É comum no Brasil se recomendar Mo em doses como 400 a 500 g ha<sup>-1</sup>, porém é recomendável que essas recomendações passem por uma análise mais rigorosa das características deste solos que reflitam sua capacidade de adsorção. Isso é importante, porque além de ser uma adubação relativamente de custo elevado, quando não é feita essa avaliação pode-se superestimar a recomendação.

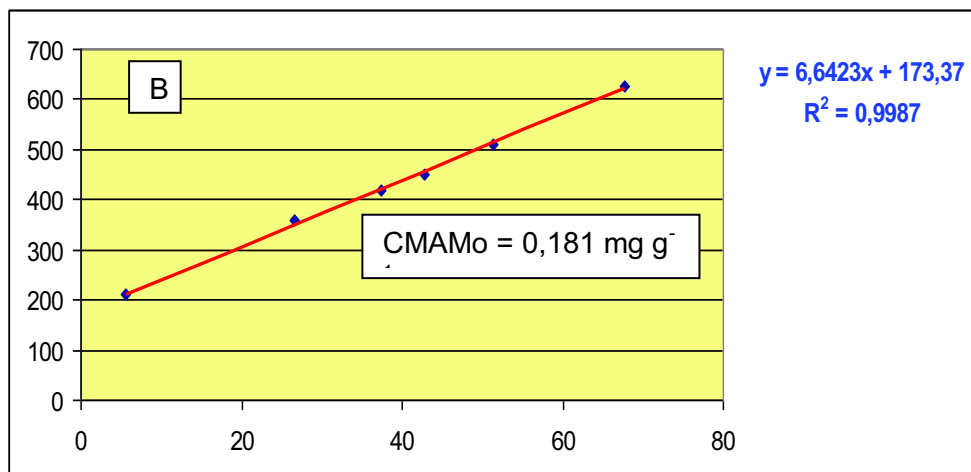
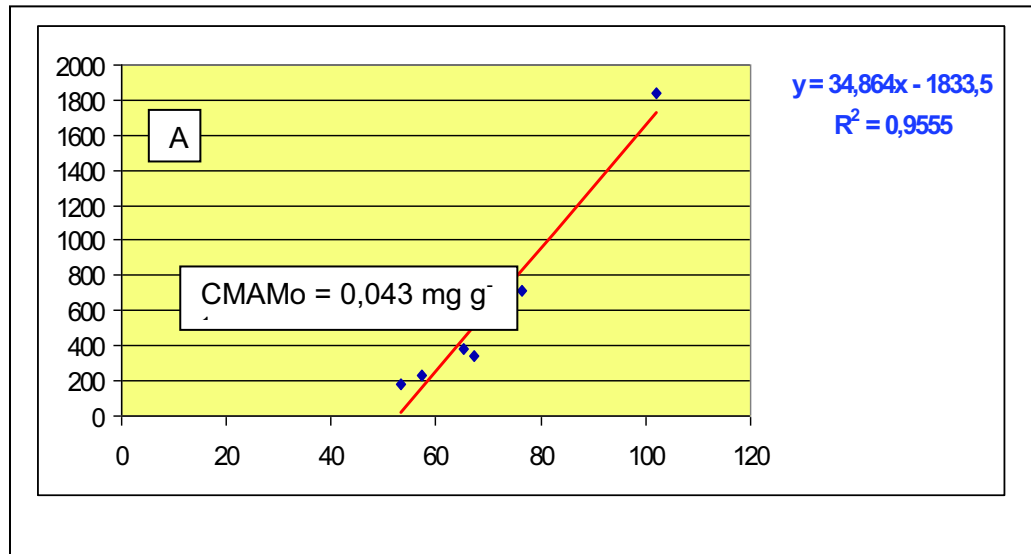


Figura 17. Capacidade Máxima de Adsorção de Molibdênio (CMAMo) no solo PVAd<sub>2</sub> (A) e no solo PVAd<sub>1</sub> (B).

#### 4.5. CORRELAÇÕES DOS TEORES DE Mo DO SOLO COM OS TEORES DE Mo EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR

Quando se estudou a correlação do que os extratores retiraram do solo de Mo em função do que foi aplicado, observou-se que apesar dos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 terem sido mais estáveis e apresentado uma adequação matemática entre o recuperado e o aplicado (Figuras 9,15 e 16), o Mo retirado por esses extratores não se correlacionou com o Mo encontrado nas plantas de

cana-de-açúcar (Figuras 18 e 19 ). A acidez desses extratores provavelmente deve ter acessado o Mo no solo em formas que as plantas de cana-de-açúcar não tiveram acesso. Isso pressupõe que eles não se adequam como extratores que definem o Mo disponível. Desta forma, os extratores químicos não conseguem extrair do solo as mesmas quantidades de Mo que as plantas. Todavia, os valores obtidos por esses extratores não puderam se correlacionar diretamente com a planta. Sabe-se que existem algumas particularidades em relação aos extratores, isto é, aos seus componentes, os quais poderiam atingir diferentes compartimentos dos solos e com isso extrair diferentes frações dos nutrientes. E esta extração pode ser afetada diretamente pelas características inerentes ao solo como o teor de argila, tipo do argilomineral teor de matéria orgânica, entre outros. Sendo assim, o extrator ideal seria aquele que fosse capaz de extrair as mesmas quantidades de nutrientes que a planta, independentemente tipo de solo, isso sem sofrer interferências da matriz do solo. E por se tratar de Mo e sua disponibilidade, tudo está relacionado como valores de pH e da capacidade do solo em o adsorver ( Vistoso et. al., 2005).

Para o extrator água quente pode-se perceber que a correlação do que a planta retira do solo se correlaciona negativamente com o teor encontrado no solo (Figura 20), é como se o extraído pela água quente não fosse acessado pelas plantas de cana-de-açúcar. Isso sugere que as formas de Mo retiradas pela água quente sejam mais estudadas para que se possa afirmar algo mais conclusivo, porque se espera que a água quente acesse apenas Mo em solução e fracamente adsorvido, formas essas prontamente disponíveis as plantas. A água quente pode ser considerada de baixo poder potencial para extração do Mo mas, pode ser utilizada mesmo este elemento estando em baixas concentrações nos solos. Porém, esta solução pode não conseguir extrair o Mo, mesmo estando em quantidades em que as plantas possam absorver. . (Buekers et. al., 2010) utilizou como solução extratora para Mo o cloreto de cálcio a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e observou que a fonte de Mo utilizada influenciou na quantidade extraída do Mo.

A extração com acetato de amônio apesar de não ter sido um método que se mostrasse estável e muito trabalhoso operacionalmente por ter um protocolo de extração longo e pouco prático, foi o método em que os teores de Mo encontrados no solo se correlacionaram adequadamente com o Mo encontrado em plantas de cana-de-açúcar (Figura 21). Segundo estudos realizados por Kashem e Warmam ,(2009) na avaliação da extração de Mo com DTPA e os teores foliares do mesmo elemento por meio de digestão nítrica, observou correlação entre os teores foliares, o teor de Mo disponível e o pH do solo. Possivelmente, o DTPA foi eficiente em avaliar o Mo disponível para a cultura da Alface e Cevada.

Quando se escolhe utilizar extratores químicos e correlacionar com tecidos vegetais, deve-se observar a importância de identificar os extratores químicos que serão utilizados no estudo para se ter maior confiabilidade na avaliação e recomendação do molibdênio.

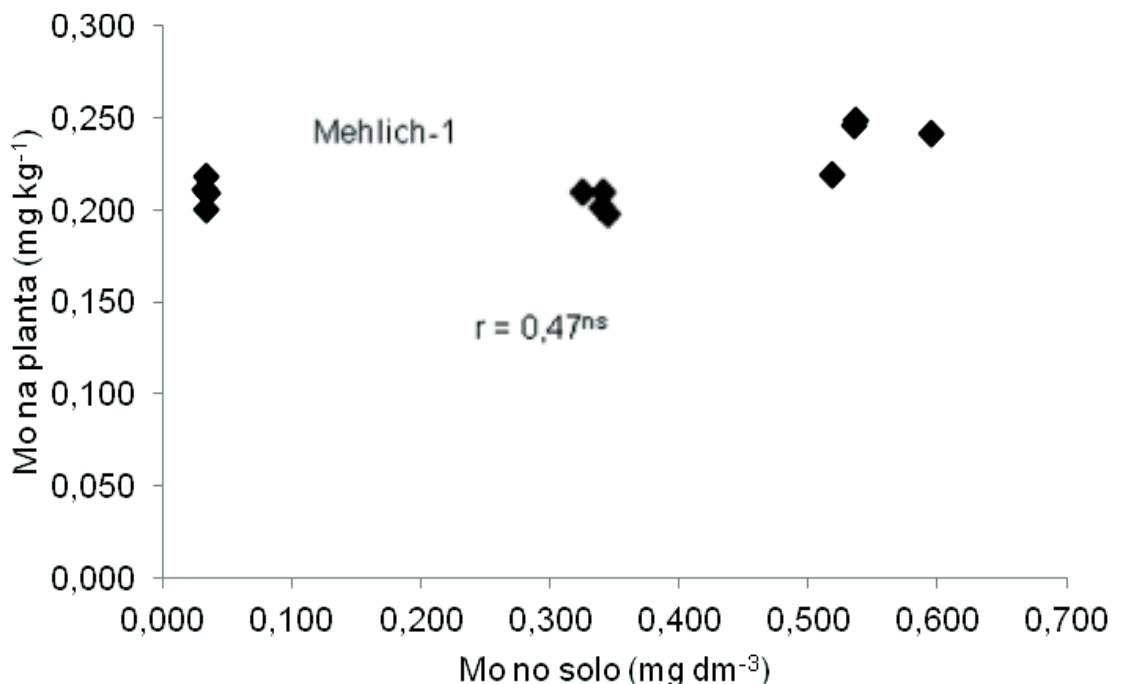


Figura 18. Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator Mehlich-1 com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.



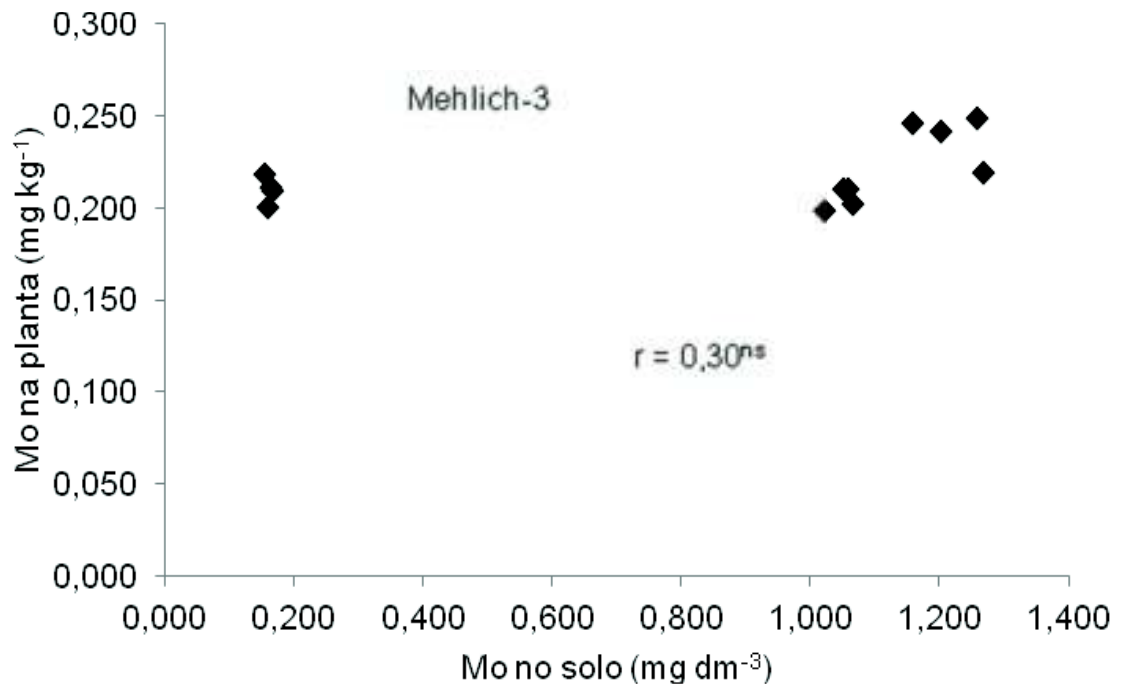


Figura 19. Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator Mehlich-3 com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.

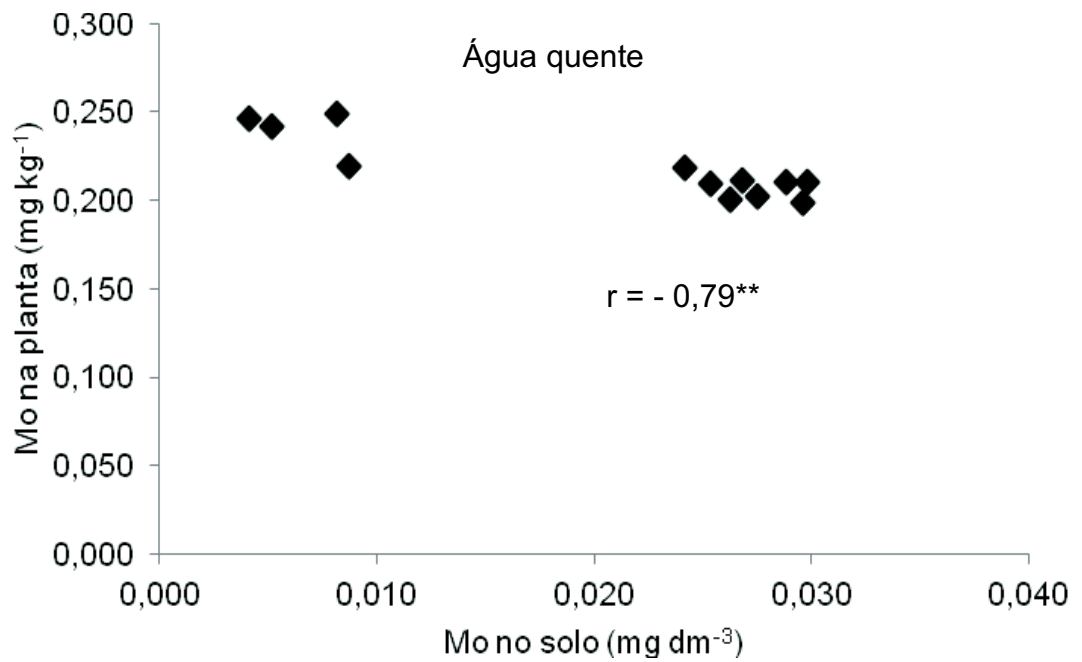


Figura 20. Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator água quente com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.

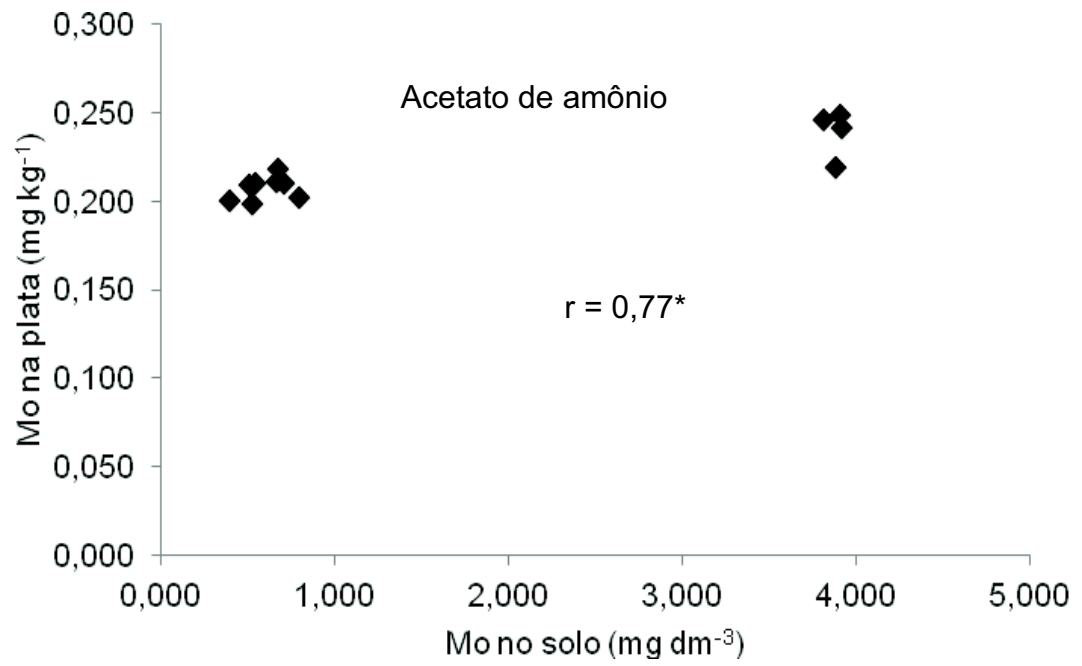


Figura 21. Correlação do teor de molibdênio recuperado no solo pelo extrator acetato de amônio com o teor de molibdênio encontrado em plantas de cana-de-açúcar.

## 5. CONCLUSÕES

- ✓ A CMAMo é mais elevada em solos argilosos e intemperizados;
- ✓ Os extratores de Mo utilizados nesse trabalho extraíram Mo do solo obedecendo a seguinte sequência decrescente de extração: acetato de amônio>Melhich-3>Melhich-1>água quente;
- ✓ O acetato de amônio foi eficiente em extrair Mo em solos argilosos e intemperizados;
- ✓ O acetato de amônio apesar de ser um método muito trabalhoso foi o extrator que mais se correlacionou com os teores de Mo determinados em plantas de cana-de-açúcar.
- ✓ Deve-se utilizar maiores quantidades de carvão ativado em solos com maiores quantidades de matéria orgânica para eliminá-la mais facilmente e ganhar tempo nas análises no processo de clareamento do extrato.
- ✓ O valor de Mo no solo PVAd<sub>1</sub> é praticamente o mesmo quando se usa acetato com o aumento das doses de Mo.
- ✓ Utilizando o extrator água quente na dose 0 extraiu mais que em doses maiores.
- ✓ O aumento do tempo de reação propiciará demora na análise.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELIM, R. 2007. Análise foliar indica quantidade de molibdênio para a cultura. **Jornal da Cana**, Tecnologia Agrícola.

ARGGARWAL,S.G. E PATEL,K.S..Specific methodo for spectrophotometric determination of molybdenum in soil. **Mickrochimica Acta**.v.129, pp.265-269,1998.

ABREU, C.A., LOPES, A.S. & SANTOS, G.C.G. 2007. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F., ALVAREZ V., V.H., BARROS, N.F., FONTES, R.L.F., CANTARUTTI, R.B., NEVES, J.C.L. (Eds.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 645-735.

ANDERSON GD. Bean responses to fertilizers on Mt Kilimanjaro in relation to soil and climatic conditions. **East African Agricultural and Forest Journal**. V. 39: 272-288.1956

AGARWALA SC, SHARMA CP, FAROOQ S, CHATTERJEE C.. Effects of molybdenum deficiency on the growth and metabolism of corn plants raised in sand culture. **Canadian Journal Botany** 56: 1905- 1909,1978.

BARALKIEWICZ, D.; E SIEPAK,J. Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multiple injections and cool down step. **Drzymaly**,v.24, 61-613,1997.

BOLAN, N. & D. CURTIN. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. **Adv. Agronomy**, V.1:215-272, 2003.

BAHIA FILHO, A. F. C. ;BRAGA, J. M.;RESENDE, M. E RIBEIRO, A. C. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de latossolos do planalto central. **Revista Brasileira da Ciência Solo**,V. 7:221-226, 1983.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; SCHLINDWEIN, A.J. Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos mehlich-1 e mehlich-3.**Scientia Agraria**, vol. 10, n. 4, pp. 305-312, 2009

BRINTON,S.R. ; CONNOR,G. A.Sorption of Molybdenum in Soils Field-Equilibrated with Biosolids. **Communications in soil science and plant analysis** ,Vol. 34, Nos. 9 & 10, pp. 1331–1346, 2003.

BUEKERS, J.; MERTENS,J.; SMOLDERS,E. Toxicity of molybdate anion in soil is partially explained by effects of the accompanying cation or by soil pH. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 29,n.6, pp.1274-1278, 2010.

BRASIL, E. C. ; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **R. bras. Ci. Solo**, Viçosa, 21:599-606, 1997.

QUAGGIO J. A.; GALLO P.B.; OWTHO-GERROR C.; ABREU M.F.; CANTARELLA H. Peanut Response to lime and Molybdenum application in low ph soils. **The Analyst**, vol. 101, No. 1209, 1976.

BRADFIELD, E. G. ; J. F. STICKLAND, J. F. The Determination of Molybdenum in Plants by an Automated Catalytic Method. **The Analyst**, vol. 100, No. 1186, 1975.

COELHO, H.D. A.; LAGE, K.A; FIGUEREDO, L.H.A ; MELLO, J. W.V. Estudo da adsorção de Mo em quatro solos de Minas Gerais . **Revista Ceres** , Vol XLVII , n.274, 2000.

CANTO, M.L.K. ; MARTINS, A.F. Aperfeiçoamento de procedimento analítico para a determinação de molibdênio disponível em solo e fertilizante orgânico. **Ciência Florestal**, v. 6(1): 15-20. 1996.

DECHEN, A.R. ; NACHTIGALL, G.R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 327-354. 2006.

DIAZ, M.A.; PASCUAL-REGUERA, M.I.; LIIIBN-VEGANZONES, E.; M.L. FERNANDEZ DE CHDOVA, L.F. First-derivatives solid-phase spectrophotometric determination of Molybdenum at theng mg.L<sup>-1</sup>. **Talanta**, 43, 185–191, 1994.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, **EMBRAPA**, 1997. 370p.

FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect. **Geochemistry**, v. 7, p. 1–53, 1992.

FONTES, R. L. F. ; DALLPAI, D.L. ; BRAGA, J. M. E ALVAREZ, V., V. H. Determination of molybdenum in soil test extracts with potassium iodide plus hydrogen peroxide reaction. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, V. 31: 15, 2671 — 2683, 2000.

FONTES. R.L.F. ; COELHO, H.A. Molybdenum Determination in Mehlich-1 and Mehlich-3 Soil Test Extracts and Molybdenum Adsorption in Brazilian Soils. **Comm. Soil. Sci. Plant Anal.**, 36:2367-2381, 2005.

GOLDBERG, S.; LESCH, S. ; SUAREZ D. Predicting molybdenum adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 66:1836-1842, 2002

GOLDBERG, S.; FORSTER, H. S. ; GODFREY, C. L. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, no. 2, 1996.

GOLDBERG, S. ; FOSTER, H. S. Factors Affecting Molybdenum Adsorption by soils and minerals. **Soil Science**, vol.163, n 02, 1998.

GOLDBERG, S. ; FOSTER, H.S. Factors affecting Molybdenum adsorption by soil and minerals. **Soil Science**, v.163, n. 2, 1997.

GOLDBERG, S.; ARCHER, C.; VANCE, D. E POULTON, S. W. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides , 2008.

GOLDENBERG, S. Molybdenum Adsorption by Volcanic Italian Soils. 2008.

GUPTA, UMESH C. Influence of various organic materials on the recovery of molybdenum and copper added to a sandy clay loam soil. **Plant And Soil**, Dordrecht, v. 34, n. 1, p.249-253, 1971.

HOROWITZ, A. Os íons do Molibdênio no solo- um exemplo da aplicação dos diagramas Eh-pH. **Revista Brasileira de Ciências do Solo** 2: 98-103. 1978.

IPA – Empresa Pernambucana de Pesquisa Agropecuária. **Recomendações de adubação para o Estado de Pernambuco**. 2ª ed. Recife, 2008. 198p.

JONES, L.H.P. The solubility of molybdenum in simplified systems an aqueous soil suspensions. **Journal of Soil Science**, vol.8, n.2, S113.82, 1957.

Kim C.H.; Owens CM, Smythe L.E. Determination of traces of mo in soils and geological materials by solvent extraction of the molybdenum-thiocyanate complex and atomic absorption. **Talanta**, v.21(6), 445-54, 1974.

Kashem, M.A. E WARMAM, P.R. Effect of high-molybdenum composto n soils and the growth of Lettuce and Barley. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.40, p.2225-2233, 2009.

LANG F.; KAUPENJOHANN, M. Immobilisation of molybdate by iron oxides: effects of organic coatings. **Geoderma**, v.113, n. 1, pp. 31-46(16), 2003.

LOPEZ, R.S.; AVELAR, M.; GIANFREDA, L.; MORA LUZ, M. Molybdenum Availability in Andisols and its effect on biological parameters of soil and red clover (*Trofolium pretense L.*). **Soil Science**, v.172, n. 11, p.913-924, 2007.

LILIENFEIN, J.; WILCKE, W.; AYARZA, M.A.; VILELA, L.; LIMA, S.C. & ZECH, W. Chemical fractionation of phosphorus, sulphur, and molybdenum in Brazilian savannah Oxisols under different land use. **Geoderma**, 96:31–46, 2000.

LANG, F. E KAUPENJOHANN, M. Molybdenum fractions and mobilization kinetics in acid forest soils. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, 162, 309±314, 1999.

MOREIRA, A; TEIXEIRA, W.G; MARTINS, G.C. Extratores e disponibilidade de micronutrientes em Terra Preta de Índio da Amazônia Central. **Cienc. suelo** vol.27 no.1, 2009

MALAVOLTA, E., VITTI, G.C. E OLIVEIRA, S.A. 1997. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2. ed. Piracicaba, **Potafós**. 319p.

MENDEL, R.R. & HÄNSCH, R. Molybdoenzymes and molybdenum cofactor in plants. **J. Exper. Bot.**, v.53:1689-1698, 2002.

MCBRIDE, M.B, 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.

MASSEY, H.F., LOWE, R.H. ; BAILEY, H.H.. Relation of Extractable Molybdenum to Soil Series and Parent Rock in Kentucky. **Soil Sci. Amer. Proc.** V.31: 200-202. 1967.

PLANK, O.C. Plant Analysis reference procedures for the southern region of the united states southern cooperative series bulletin 368, **Crop & Soil Science**

ISBN: 1-58161-368-7, 1992.

POLIDORO, J.C. O Molibdênio na Nutrição Nitrogenada e na Contribuição da Fixação Biológica de Nitrogênio Associada à Cultura da Cana-de-Açúcar. Rio de Janeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2001. 210p. (**Tese de Doutorado**).

OLIVEIRA, M. F. G.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; VASCONCELLOS, C. A. E ALVES, V. M. C. Relação entre o zinco "disponível", por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 23, núm. 4, pp. 827-836, 1999.

RIBERA, A. E., MORA, M.L., GHISELINI, V., DEMANET, R. E GALLARDO, F. Phosphorus-molybdenum relationship in soil and red clover (*Trifolium pratense* L.) on an acid andisol. **Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal**, v.10 n.1(78 – 91), 2010.

REDDY KJ, MUNN LC, WANG L. Chemistry and mineralogy of molybdenum in soils. In: Gupta UC, ed. Molybdenum in agriculture. **Cambridge**: Cambridge University Press, 1997.

SHAH, V. K. ; UGALDE, R. A. ; IMPERIAF, L .J. E BRILL, W. J. Molybdenum in nitrogenase. **Ann. Rev. Biochem.**,v.53: 231-57, 1984.

SIMIÕES NETO, D. E.; MELO, L. J.O. T. **Lançamentos de novas variedades RB de cana-de-açúcar**. Recife:UFRPE, Imprensa Universitária, 2005. 28p.

SIQUEIRA, C. ; VELLOSO, A.C. Adsorção de molibdato em solos sob vegetação de cerrado. **Revista Brasileira de Ciências do Solo** 2: 24-28, 1978.

TYLER G.; OLSSON T. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. **European Journal of Science**, v.52, 2001.

URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDEY, R.M.; OLIVEIRA, O.C. de; RESENDE, A.S. de; WEBER, H. Efeito da queima, aplicação de N, irrigação e molibdênio na produção e acumulação de nitrogênio na cana de açúcar a longo prazo. Seropédica: **Embrapa Agrobiologia**, 13p. (Embrapa-CNPAB. Documentos, 72), 1998.

URQUIAGA, S.; LIMA, R.M; XAVIER, R. P.; RESENDE, A.S.; ALVES, B.J.R. E BODDEY, R. Avaliação da eficiência do processo de fixação biológica de nitrogênio em diferentes variedades de cana-de-açúcar. **Agronomia**. v.37, n°.1, p. 55 - 58, 2003.

VISTOSO, E.; MORA, M.L. & BOLAN, N. Phosphorus and Mo interactions in the Andisols of Chile. In: Developments fertilizer application technologies and nutrient management. **Auckland**, p.245-257, 2005.

XIE R.J. ; MACKENZIE, A.F. Molybdate sorption-desorption in soils treated with phosphate. **Geoderma**, v.48 ,321-333, 1989.

XU, N.; CHRISTODOULATOS; C. E BRAIDA, W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on topyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions. **Chemosphere**. v. 62, 1726–1735, 2005.

XU N;CHRISTODOULATOS C; BRAIDA W. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite. **Chemosphere**,v.64(8):1325-33, 2006.

WALKER,R.B. Low molybdenum Status of serpentine soils of western North America. **Serpentine Ecology**,vol. 97 (2), n°11-12, pp. 565-568, 2001.

WHITTING, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1. **Physical and mineralogical methods**. 2 ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.331-359.

YUSRAN,F.H.Triple superphosphate and urea effects on availability of nutrients in the fertilizer band for soybean (*glycine max l.*) Growth with emphasis on molybdenum,1993 **(tese de doutorado)**.

ZAIJUM, L.;YULING,Y.;JIAN,T e JIANMAI,P.9-(2,4- Dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6 florone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.18, pp.561-569, 2005.