

ADSORÇÃO DE MOLIBDATO EM LATOSSOLOS SOB  
VEGETAÇÃO DE CERRADO

TESE

Apresentada ao Decanato de Pós-Graduação da  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro para o  
Grau de Magister Scientiae

Cléverson Siqueira

Julho de 1976

## BIOGRAFIA DO AUTOR

Cléverson Siqueira, nasceu em Itamuri, Minas Gerais em 19 de novembro de 1938.

Em 1963, diplomou-se em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal de Viçosa.

De 1964 a 1967, foi Instrutor de Ensino Superior da Cadeira de Solos e Adubos da ESA da Universidade Federal de Viçosa. Neste período, tomou uma série de cursos de aperfeiçoamento nas áreas de Ciência do Solo e Fitotecnia.

De 1968 a 1970, ocupou o cargo de Engenheiro Agrônomo-

mo do Ministério da Agricultura.

De 1970 a 1974, foi Chefe da Estação Experimental de Água Limpa, do IPEACO-MA, localizada em Cel. Pacheco-MG.

De 1971 a 1973 foi Pesquisador-Assistente do Conselho Nacional de Pesquisa.

Atualmente, é pesquisador da EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

## ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
2.1. Características gerais do cerrado.....	4
2.2. Características gerais dos Latossolos sob vege- tação de cerrado. ....	5
2.3. Teoria da adsorção aniônica .....	7
2.3.1. Adsorção não específica.....	8
2.3.2. Adsorção específica (troca de ligantes)	11
2.3.2.1. Ácidos totalmente dissociados	11
2.3.2.2. Ácidos incompletamente disso- ciados.....	12

	Página
2.4. Tempo necessário ao equilíbrio das reações....	17
2.5. Efeito do pH na disponibilidade do molibdênio	17
2.5.1. Efeito do pH na absorção do molibdênio pelas plantas .....	17
2.5.2. Efeito do pH na adsorção de molibdato..	18
2.6. Adsorção de molibdato.....	18
2.7. Adsorção de molibdato na presença de fosfato ...	20
2.8. Alguns aspectos da química do molibdênio.....	21
2.9. No Brasil, como anda a pesquisa com o molibdê- nio .....	22
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
3.1. Solos .....	25
3.2. Metodologia geral .....	29
3.3. Metodologia específica .....	32
3.3.1. Tempo necessário ao equilíbrio da rea- ção .....	32
3.3.2. Efeito do pH .....	33
3.3.3. Efeito da concentração .....	33
3.3.4. Competição molibdato versus fosfato ....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
4.1. Características químicas, granulométricas e mi- neralógicas dos solos .....	34

	página
4.2. Experimento preliminar para ajuste do pH.....	37
4.3. Tempo necessário ao equilíbrio da reação.....	37
4.4.. Efeito do pH .....	40
4.5. Efeito da concentração .....	43
4.6. Competição molibdato versus fosfato.....	54
5. CONCLUSÕES .....	58
6. RESUMO .....	61
7. BIBLIOGRAFIA .....	63
8. APÊNDICE .....	74

## ÍNDICE DOS QUADROS

Quadro	Página
1 Características químicas dos solos .....	35
2 Composição granulométrica dos solos e componentes cristalinos predominantes na fração argila.	36
3 Tempo de contato necessário ao equilíbrio das reações de adsorção de molibdato .....	39
4 Equação de Langmuir aplicada às isotermas de adsorção de molibdato .....	46
5 Adsorção de molibdato e fosfato de soluções 0,5 mM em Mo ou em P .....	56
6 Adsorção de molibdato na presença de diferentes quantidades de fosfato.....	57

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura		Página
1	Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 1, 2, 4 e 9 .....	41
2	Isotermas de adsorção de molibdato pelos solos	45
3	Relação entre o teor de argila e a adsorção máxima de molibdato pelos solos.....	49
4	Relação entre o teor de $Al_2O_3$ extraído com NaOH 0,5 N e a adsorção máxima de molibdato pelos Solos.....	50
5	Relação entre o teor de matéria orgânica e a adsorção máxima de molibdato pelos solos.....	51



ÍNDICE DOS QUADROS DO APÊNDICE

Quadro	Página
1 Valores de pH inicial da solução de molibdato, em KCl 0,02 M, para se obter pH $4 \pm 0,1$ na suspensão.....	75
2 Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 1 e 2 .....	76
3 Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 4 e 9.....	77
4 Adsorção de molibdato pelo solo 1.....	78
5 Adsorção de molibdato pelo solo 2.....	79
6 Adsorção de molibdato pelo solo 3.....	80
7 Adsorção de molibdato pelo solo 4.....	81
8 Adsorção de molibdato pelo solo 5.....	82

Quadro	página
9 Adsorção de molibdato pelo solo 6.....	83
10 Adsorção de molibdato pelo solo 7.....	84
11 Adsorção de molibdato pelo solo 8 .....	85
12 Adsorção de molibdato pelo solo 9.....	86

## 1. INTRODUÇÃO

Os solos sob vegetação de cerrado representam uma extensa área de solos altamente intemperizados que têm como característica comum a pobreza em nutrientes para os vegetais. Entretanto, são solos de potencialidade, podendo através de manejo adequado, tornar-se altamente produtivos, devido às suas excelentes propriedades físicas e de relevo.

Dentre os solos sob cerrado, há predominância de ocorrência de Latossolos. São solos com elevados teores de oxidróxidos de ferro e alumínio, de alta reatividade.

A elevada capacidade de adsorção apresentada pelos

oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, limita a disponibilidade de nutrientes aniônicos para as plantas, quer ocorram naturalmente ou sejam adicionados como fertilizantes.

Há uma ausência quase absoluta de trabalhos sobre molibdênio nesses solos. A deficiência deste elemento na nutrição vegetal é esperada devido à sua retenção pelos solos.

A compreensão de algumas interações químicas do molibdênio com alguns dos solos sob vegetação de cerrado, visando fornecer elementos para uma adequada adubação dos mesmos, é o objetivo geral do presente estudo.

Os objetivos específicos são os seguintes:

1. Estabelecer o tempo de contato, entre o solo e a solução de molibdato, necessário ao estabelecimento de equilíbrio das reações de adsorção.
2. Investigar o efeito do pH na adsorção de molibdato por estes solos.
3. Estabelecer as características de adsorção de mo-

libdato de diversos Latossolos sob vegetação de cerrado.

4. Investigar o efeito da presença de fosfato na solução de equilíbrio sobre a adsorção do molibdato.
  
5. Correlacionar as características de adsorção de molibdato destes solos com seus componentes orgânicos, químicos, mineralógicos e granulométricos.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Características gerais do cerrado

Os solos sob vegetação de cerrado desenvolvem-se ao longo do Planalto Central Brasileiro, aparecendo ainda no sul e em regiões mais setentrionais do país, como na Ilha de Marajó e Territórios de Roraima e Amapá, cobrindo uma área estimada em 1,3 milhões de  $\text{km}^2$ , dos quais aproximadamente 80 por cento localizam-se em Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso (IPEA 1973).

Os solos sob cerrado contêm, durante todo o ano, água

disponível às plantas, embora, na camada superficial possa haver carência durante a estação seca (Ravitcher et al. 1943). Segundo Alvim e Araújo (1952), a distribuição dos cerrados dentro de sua região fitogeográfica é, aparentemente, controlada pelo solo mais que qualquer outro fator ecológico.

Tem-se constatado sob vegetação de cerrado, a ocorrência de solos diversos, com características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas muito variáveis, porém, sempre pobres em nutrientes para as plantas (Jacomine 1963 e 1969, Bennema 1963, Ranzani 1963), contudo, apresentam um alto potencial de produção com adequado manejo (IPEA 1973; Weaver 1974), Jacomine (1969) e IPEA (1973) observam que os Latossolos predominam entre os solos sob vegetação de cerrado.

## 2.2. Características gerais dos Latossolos sob vegetação de cerrado

Latossolos são solos bem ou muito bem drenados, bastante profundos, friáveis, porosos, coloração variando de vermelho até amarelo ou bruno forte, intensamente meteorizados e lixiviados, com ínfima reserva de minerais meteorizáveis, perfis tipicamente com indistinta diferenciação de horizontes e

desprovidos de horizontes subsuperficial com evidência de significativa acumulação de argilas. O teor de silte é muito baixo e a fração argila compreende caulinita e elevados teores de óxidos de ferro e algumas vezes consideráveis quantidades de óxidos de alumínio, sendo marcante a agregação fina muito estável, caráter este responsável pela grande permeabilidade, não obstante os teores de argila muito elevados que possam apresentarr. O teor de bases, teor de óxidos, conteúdo de matéria orgânica e a cor são bastante variáveis (Camargo e Bennema 1966). Caulinita, gibsitita e goetita constituem os minerais predominantes da fração argila dos Latossolos sob vegetação de cerrado (Camargo e Bennema 1966; Jacomine 1969; Leal e Velloso 1973; Weaver 1974).

Em boas condições de oxidação e de alta lixiviação, o silício é removido mais rapidamente que o alumínio, ferro e titânio, resultando na acumulação de oxi-hidróxidos (daqui em diante referidos como óxidos) de Al, Fe e Ti em relação aos de Si. Estas Substâncias coloidais apresentam, quanto ao grau de organização da estrutura, uma graduação desde o estágio amorfo até o completamente cristalino (Jackson 1965).

Weaver (1974) trabalhando com Latossolos sob vegeta-



ção de cerrado do Brasil central, dividiu os solos em dois grupos de acordo com a composição da fração argila: solos onde há predominância de caulinita (30-44%) com pequena a moderada quantidade de gibsite (9-32%) e solos onde há predominância de gibsite (50-60%) com pequenas quantidades de caulinita (5%). Os dados de Leal e Velloso (1973) confirmam estas observações.

O conteúdo de óxidos amorfos de alumínio e silício, extraídos pelo NaOH 0,5 N, é de 6 a 25% para a maioria dos Latossolos (Moura Filho et al. 1972, Leal e Velloso 1973, Weaver 1974).

Mitchell et al. (1964) assumem que os óxidos ativos são os amorfos enquanto que os cristalinos são inativos. Em geral, compostos amorfos apresentam alta capacidade de adsorção aniônica. Embora haja diferenças entre goetita e hematita em relação às propriedades relacionadas com as cargas de superfície é mais que provável que as formas amorfas de ferro exerçam funções químicas e físicas mais ativas que a goetita e hematita (Weaver 1974).

### 2.3. Teoria da adsorção aniônica

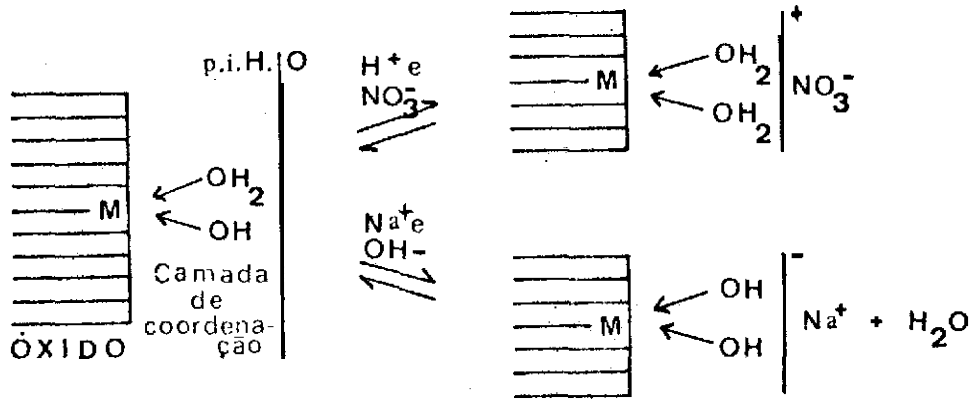
As teorias sobre adsorção apresentadas são um resumo de Hingston et al. (1972). Estes autores desenvolveram as teorias gerais da adsorção aniônica para gibsita e goetita (Hingston et al. 1967, 1968, 1970, 1972). Sua adequação tem sido também, comprovada em argilas e solos (Kafkafi e Dar-yosef 1969, Barrow 1970, Theng 1971, Gonzalez et al. 1974).

### 2.3.1. Adsorção não específica

Os óxidos apresentam interface reversível quando em contato com soluções eletrolíticas, comportando-se como colóides de potencial constante (Van Raij 1971).

Segundo Hingston et al. (1972), em solução aquosa os átomos terminais do metal na superfície de um óxido completam sua camada de coordenação com grupos  $\text{OH}^-$  e moléculas de água. Os grupos  $\text{OH}^-$  e água na primeira camada de coordenação estão no plano interno de Helmholtz (i.H.p.) em relação aos átomos de metal do sólido. Quando os ions em solução não têm afinidade específica para os átomos do metal na superfície, por exemplo  $\text{NaNO}_3$ , a superfície adsorverá  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , de acordo com o esquema 1.

ESQUEMA 1



Assim, se H<sup>+</sup> é adsorvido em excesso ao OH<sup>-</sup>, a superfície terá carga líquida positiva a qual é balanceada pela adsorção de um anion da solução. Este processo é denominado adsorção não específica.

No pH onde iguais quantidades de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> são adsorvidos, a superfície apresenta carga líquida igual a zero e diz-se que o óxido está no ZPC - "zero point of charge". No ZPC não há adsorção de anion ou cation. Acima de ZPC os óxidos desenvolvem carga negativa e abaixo, carga positiva. Como os óxidos são colóides de potencial constante, a variação do pH do sistema, levará ao desenvolvimento da carga líquida positiva ou negativa, dependendo do sentido da variação do pH. A superfície de um óxido é, portanto, vista como tendo uma mistura de sítios positivos e neutros no lado ácido de ZPC e uma mistura

de sítios negativos e neutros do lado alcalino. (Hingston et al. 1972). Hingston et al. (1972) encontram valores de ZPC de 7,8 a 8,9 para goetita e de 7,8 a 9,5 para gibsitita, enquanto que Atkinson et al. (1967) dá o valor 9,5 para hematita.

Desde que os valores de ZPC observados nos óxidos hidratados de silício são muito baixos, isto é, apresentam-se carregados negativamente a baixos valores de pH (Bolt 1957, 1960), as cargas positivas desenvolvidas na superfície destes compostos parecem apresentar pouca significância prática.

Hingston et al. (1972) afirmam que os bordos da caulinita se comportam similarmente aos óxidos de ferro e de alumínio, em relação a adsorção aniônica. A dupla camada elétrica formada localmente será devida a adsorção de íons determinantes de potencial. Assim grupos SiOH nos bordos conduziriam a pequena carga negativa no intervalo de pH da maioria dos solos e os grupos AlOH resultariam em carga positiva sob as mesmas condições (Van Olphen 1963 e Parks 1967).

Em um sistema misto de ânions de carga unitária, por exemplo  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ , com nenhuma afinidade específica, a adsorção de cada ânion ocorre na simples proporção de sua concentra-

ção em solução (Hingston et al. 1972).

### 2.3.2. Adsorção específica (troca de ligantes)

Alguns ânions, por exemplo, fluoreto, Sulfato, fosfato e molibdato têm uma afinidade específica pelos átomos metálicos da superfície dos óxidos e são adsorvidos além da proporção de suas concentrações ou atividades na solução.

A adsorção específica de um anion envolve a formação de um complexo de coordenação na superfície do óxido. Esta reação seria possível pela presença de proton na superfície do óxido a valores de pH mais ácidos que o ZPC ou a protons originados pela dissociação de ácidos fracos.

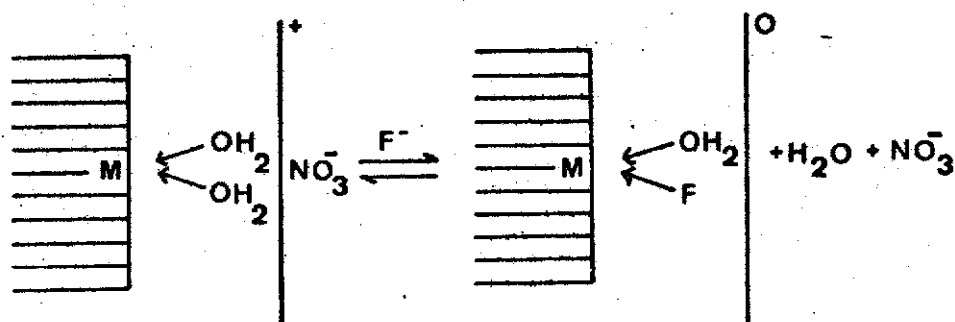
As relações gráficas entre o máximo de adsorção de um anion (na presença de excesso de anion na solução) com afinidade específica pelo óxido e o pH, foram denominadas envelopes de adsorção.

#### 2.3.2.1. Ácidos totalmente dissociados

O ânion de um ácido totalmente dissociado, por exem-

plo  $F^-$  e  $SO_4^{2-}$ , só é adsorvido se a superfície é positiva, isto é, do lado ácido do ZPC. O esquema 2 ilustra o processo de adsorção.

ESQUEMA 2



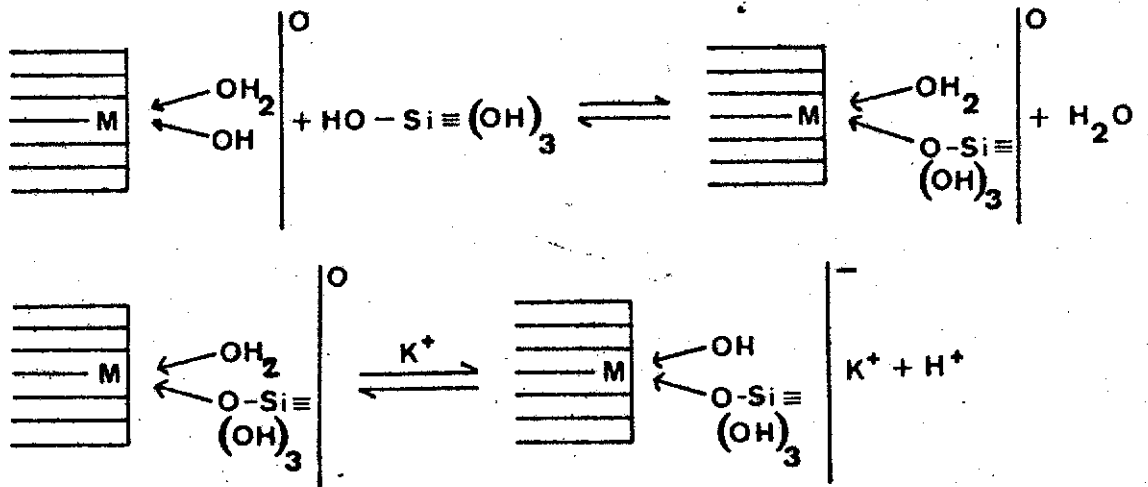
O efeito da troca de ligantes é de neutralizar o si tío positivo até que a superfície adquira novo ZPC, onde, não mais haverá adsorção aniônica específica. Não existe evidência de que um anion na ausência de seu ácido (para ceder protons) possa ser adsorvido numa superfície neutra ou negativa.

2.3.2.2. Ácidos incompletamente dissociados

Alguns anions de ácidos incompletamente dissociados são adsorvidos em excesso às cargas positivas e mesmo em superfícies com carga líquida negativa. No caso da superfície se a-

presentar carregada negativamente, o anion (ácido) seria adsorvido desde que o mesmo se dissociasse na superfície de modo a prover protons que reagiriam com o  $\text{OH}^-$  superficial dos sítios neutros para formar água, que seria facilmente deslocada pelo anion. É postulado que a adsorção específica ocorre porque a energia de adsorção é suficientemente grande de modo a dissociar o ácido próximo à superfície do óxido. Ocorreria ainda, uma liberação do  $\text{H}^+$  da  $\text{H}_2\text{O}$  de coordenação por efeito de carga. O esquema 3 ilustra as idéias expressas.

ESQUEMA 3



A energia requerida para dissociar um ácido varia com o pH, sendo mínima no pKa, e, portanto, a quantidade de anion adsorvido também varia com o pH. A adsorção máxima portanto, ocorre a valores de pH próximo ao pK do ácido.

O ácido não dissociado por si não é a espécie adsorvida; se assim fosse, a adsorção seria máxima em todos os valores de pH, desde que suficiente ácido estivesse presente. O mesmo argumento é válido ao se discutir a possibilidade do ânion totalmente dissociado ser a espécie adsorvida.

Se o ácido é poliprótico e, se os seus valores de PKa são distantes, há uma série de máximas no envelope. Se a máxima adsorção ocorre nos valores de PKa e a energia de ligação nos intervalos entre os PKa é suficiente para remover os prótons do ânion ácido, o envelope entre os valores de PKa deveria ser uma linha reta paralela ao eixo do pH, unido o primeiro ao último valor de PK. Contudo, o número de sítios dos quais os  $\text{OH}^-$  pode ser removido varia com a carga média por anion; observa-se assim quebras no envelope cada valor de PKa porque as espécies em solução mudam rapidamente com a mudança de pH. A correlação entre o PKa e o pH onde se observa a quebra do envelope de adsorção é excelente, independente do óxido bem como de sua preparação.

A tendência geral da maior adsorção de ânions polipróticos com o decréscimo do pH parece estar associado a um aumento na variação da energia livre pela adsorção do protons,



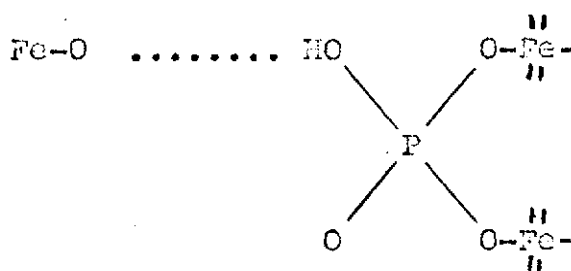
provendo assim mais sítios para adsorção aniônica.

Pelos esquemas 2 e 3 pode-se concluir que a adsorção aniônica específica (1) de um ácido totalmente dissociado pode reduzir a carga positiva da superfície para zero e (2) de um ácido fraco pode tornar a superfície negativa ainda mais negativa. Assim, a adsorção específica muda o ZPC para valores mais ácidos.

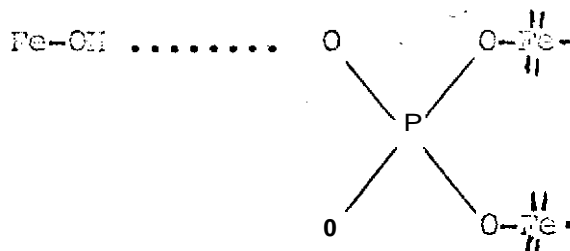
Recentemente, Parfitt et al. (1975) usaram a técnica de espectroscopia de infravermelho para obter o modelo estrutural para a reação de superfície entre óxidos de ferro e íons fosfato. Segundo estes autores dois íons hidroxila superficiais (ou moléculas de água) seriam substituídos por um íon fosfato; dois dos átomos de oxigênio de íon fosfato seriam coordenados, cada qual, a um diferente íon  $Fe^{+3}$  resultando em um complexo de superfície binuclear do tipo  $Fe - O - P(O_2) - O - Fe$ . Foram obtidas evidências desta estrutura de coordenação em superfícies de goetita, hematita, lepidocrocita, B-hidróxido férrico e gel amorfo de hidróxido férrico. Parfitt et al. (1975) observaram que o espectro do fosfato adsorvido na alofana e nos óxidos de alumínio era obscurecido pelas faixas de adsorção destes minerais, sugerindo para os mesmos, um mecanismo de

fixação similar ao dos óxidos de ferro.

Parfitt et al. (1975) assinalaram que os espectros não evidenciaram as vibrações características do OH do  $\text{HPC}=\frac{7}{4}$  (tanto no estado sólido como em solução aquosa), e que houve evidência de uma ponte de hidrogênio ligando o fosfato adsorvido às hidroxilas do tipo B ou C da superfície. Dos espectros obtidos sugerem que as vibrações de OH seriam originadas de vibrações resultantes de uma interação do tipo



ou interação do tipo



Com relação aos ions adsorvidos não especificamente como nitrato e cloreto, Parfitt et al. (1975) verificaram ausência de mudanças espectrais.

#### 2.4. Tempo necessário ao equilíbrio das reações.

O tempo de contato entre solo e solução utilizado por Barrow (1970, 1972) em seus trabalhos foi de 24 horas. Theng (1971) utilizou 18 horas de agitação e observou que não houve diferença entre as quantidades de molibdênio absorvido no contato de 5 a 48 horas. Gonzales et al. (1974) trabalhando com solos vulcânicos, adotaram o tempo de agitação de 6 horas, tendo em vista que 1 a 4 horas foram suficientes para atingir a condição de equilíbrio em todos os solos.

#### 2.5. Efeito do pH na disponibilidade do molibdênio.

##### 2.5.1. Efeito do pH na absorção do molibdênio pelas plantas.

James et al. (1968), em revisão, afirmam que há pronunciada interação entre calcário e Mo na nutrição e crescimento de alfafa (Medicago sativa); um efeito benéfico direto da calagem, de solos ácidos, é o aumento da disponibilidade de Mo para o crescimento vegetal. Afirmam, ainda que sob certas condições, o calcário requerido para a produção máxima de legumi-

nosas pode ser drasticamente reduzido ou eliminado pela fertilização com Mo. James et al. (1968) não obtiveram resposta da alfafa à aplicação de molibdênio quando os solos recebiam uma adequada quantidade de calcário.

#### 2.5.2. Efeito do pH na adsorção de molibdato.

Os resultados obtidos por Jones (1957), para diversos solos, permitem verificar que a adsorção de molibdênio apresentou-se máxima próximo ao pH 4 da suspensão e à medida que os valores de pH foram elevados houve uma acentuada queda na adsorção e isto ocorreu entre os pH 4,5 e 6,5. Resultados semelhantes foram observados por Theng (1971), em solos apresentando argilas amorfas ou cristalinas. Gonzalez et al. (1974) encontraram resultados similares em solos derivados de cinzas vulcânicas no Chile. Reyes e Jurinak (1967) verificaram que a hematita adsorveu 5 vezes mais Mo a pH 4, próximo à saturação, que a pH 7,75.

#### 2.6. Adsorção de molibdato.

Devido ao elevado estágio de intemperização, com o

consequente enriquecimento dos óxidos de ferro e alumínio, os solos sob cerrado apresentam apreciável adsorção aniônica, como pode ser verificado pelos resultados encontrados por Leal e Velloso (1973).

Os ions molibdato são fortemente adsorvidos por alguns solos, sendo que a quantidade adsorvida depende do pH, da concentração da solução e da composição mineralógica do solo (Theng 1971, Barrow 1970 e 1972, Gonzalez et al. 1974, Catani et al. (1970b). Barrow (1970) trabalhando com solos da Austrália, verificou que dos constituintes do solo, os compostos amorfos de alumínio apresentaram alta correlação com a adsorção de molibdato, fosfato e sulfato; o mesmo não acontecendo com os óxidos livres de ferro. Theng (1971), em solos da Nova Zelândia, observou que o tratamento da fração argila dos solos, com citrato-ditionito, reduziu a quantidade de molibdênio adsorvido e isto sugere que os óxidos de ferro extraídos estavam envolvidos na adsorção de molibdato. Segundo Gonzalez et al. (1974), a adsorção de molibdato pelos solos derivados de cinzas vulcânicas foi devido principalmente à presença de alofana e óxidos amorfos de alumínio, silício e ferro; não sendo influenciada pela matéria orgânica.

Jones (1957) trabalhando com óxidos puros e argilas silicatadas verificou que a adsorção de molibdato pelos óxidos de ferro era muito elevada e em menor intensidade, em ordem decrescente, por óxido de alumínio, haloisita, montronita, caulinita. Reyes e Jurinak (1967) verificaram que a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou duas distintas reações de adsorção de molibdato, ambas seguindo a equação de Langmuir, a pH 4. A primeira reação foi insensível a variação de temperatura e saturou-se a uma concentração de equilíbrio de aproximadamente 10 ppm de Mo. A segunda reação saturou-se a 55 ppm de Mo, e foi endotérmica. Estas reações foram atribuídas a adsorção de ions monômeros de molibdato a dois sítios distintos no óxido de ferro.

Theng (1971) verificou que um solo, que tinha caulinita e illita como minerais dominantes na fração argila, apresentava a isoterma de adsorção de molibdato, a pH 4, com duas distintas regiões de adsorção, indicando dois sítios energeticamente distintos de reação.

## 2.7. Adsorção de molibdato na presença de fosfato.

O efeito positivo da adubação fosfatada na absorção de molibdênio pelas plantas tem sido observado (Barshad 1951,

Bingham e Garber 1960, Stout et al. 1951).

Gorlach et al. (1969) verificaram que o aumento da concentração de fosfato diminuiu a sorção de molibdênio e que o molibdato já adsorvido pelo solo, tornou-se desorvido quando fosfato foi adicionado. Esta adsorção dependeu, em alguns solos do tempo de contato do molibdato com o solo antes da adição do fosfato; assim que o tempo da reação do molibdato com o solo aumentou, o efeito do fosfato adicionado decresceu.

Darrow (1970) relatou que as quantidades de molibdato adsorvido, na presença de fosfato, pela maioria dos solos ácidos foi da ordem da do fosfato, mesmo quando a adsorção do molibdato era medida utilizando-se concentrações muito mais baixas. Verificou ainda que as quantidades de ambos anions adsorvidos dependiam das interações com o pH.

Gonzalez et al. (1974) verificaram um decréscimo na adsorção de molibdato em presença de fosfato somente quando a concentração deste na solução era bastante superior a do molibdato, isto é, P:Mo de 10:1.

### 2.3. Alguns aspectos da química do molibdênio.

Em soluções com concentrações inferiores a  $3 \times 10^{-4} M$  em  $MoO_3$ , isto é, aproximadamente 29 ppm de Mo, somente as espécies monoméricas do ion molibdato existem, independentemente do valor do pH (Carpéni 1947). As soluções básicas de molibdato contém apenas ions na simples forma tetraédrica  $MoO_4^{2-}$  (Reyes e Jurinak 1967). Em pH inferior a 4,5 o ion  $MoO_4^{2-}$  sofre protonação, passando às formas monoméricas  $MoO_4^{2-}$ ,  $HMoO_4^-$  e  $H_2MoO_4$  (Chojnacka 1965). Após a protonação inicial, esses monômeros podem sofrer condensação dando formação a uma série de iso ou hetero-polimolibdatos (Carpéni 1947, Schwarzenbach e Meier 1958). Segundo Schwarzenbach e Meier (1958) esse fenômeno é altamente favorecido em concentrações relativamente altas de Mo e também por aumento de temperatura. Pode-se suspeitar de condensações iônicas em concentrações de Mo próximas de 50 ppm e pH 4 (Reyes e Jurinak 1967). A forma (ou formas) exata do produto de condensação permanece ainda desconhecida (Reyes e Jurinak 1967).

Reyes e Jurinak (1967) apresentam evidências de que somente as formas monoméricas são adsorvidas.

2.9. No Brasil, como anda a pesquisa com o molibdênio.



No Brasil, poucos são os trabalhos que existem sobre a ocorrência, as possíveis deficiências e as reações químicas do molibdênio nos solos. McClung et al. (1961) obtiveram resposta de algodão a aplicação de Mo em Latossolo Vermelho Escuro, sob vegetação de cerrado. Freitas et al. (1960) obtiveram respostas de soja, algodão e milho a aplicação de molibdênio em 2 solos Latossolo Húmico de Cerrado. Franco e Döbereiner (1967) obtiveram aumento significativo da fixação simbiótica de N em feijão, aplicando-se molibdênio a um solo Grey Hidromórfico. Recentemente De-Polli e Döbereiner (1975), De-Polli (comunicação pessoal) obtiveram grandes aumentos de produção de diversas leguminosas forrageiras tropicais em um solo Podzólico Vermelho Amarelo, de Santa Mônica, R.J., tanto em condições de vaso como em condições de campo.

Catani et al. (1970b) estudando a adsorção de molibdênio em um solo Podzólico Vermelho Amarelo e em um solo Latossólico Vermelho Escuro-orto, ambos do Estado de São Paulo, concluíram que em pH constante a adsorção aumenta com a concentração de molibdênio da solução; decrescendo com o aumento do pH, em solução de concentração constante.

catani et al. (1970a) determinaram o teor de Mo to-

tal e solúvel em oxalato de amônio pH 3,3, em três solos representativos do Estado de São Paulo. Os teores médios para Mo total variaram de 0,41 a 2,28 ppm; enquanto que os teores de Mo solúvel variaram de 0,18 a 0,25 ppm. O mesmo fizeram Bataglia et al. (1975) em 227 amostras de 28 perfis, pertencentes a 14 unidades representativas dos solos do Estado de São Paulo. O menor teor de Mo total foi encontrado em um Regossolo (0,12 ppm) enquanto que o maior foi em um Latossolo Vermelho Escuro orto (5,74 ppm). Estes autores encontraram correlação significativa entre o Mo total e o teor de argila. A faixa de variação para Mo solúvel foi de 0,01 a 0,16 ppm. Os autores encontraram correlações positivas de Mo solúvel com Mo total, teor de argila, teor de  $Al_2O_3$ , teor de  $Fe_2O_3$  e matéria orgânica.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Solos

Nove Latossolos, todos sob vegetação de cerrado, coletados nos Estados de São Paulo e Goiás, Território Federal do Amapá e Distrito Federal, foram utilizados neste trabalho.

São solos em estágio avançado de intemperização, apresentando perfis profundos, teor de matéria orgânica baixo, pobres em bases trocáveis e, em determinados horizontes, valores de pH em KCl maiores que os correspondentes em água.

Os estudos foram realizados em amostras superficiais,

coletadas até a profundidade de 20 cm.

Os solos são referidos neste trabalho de acordo com a correspondência abaixo:

Solo 1 - Latossolo Vermelho Amarelo. Coletado no Território de Amapá, nas margens da estrada Macapá - Mazagão, a 27,9 km de Macapá (Ramos, comunicação pessoal).

Solo 2 - Latossolo Vermelho Amarelo, fase arenosa. Coletado no Estado de São Paulo, a 6,5 km de Franca em direção a Pedregulho, na estrada Franca - Araxá. Corresponde ao perfil nº 57 do levantamento de solos do Estado de São Paulo (Comissão de Solos 1960).

Solo 3 - Latossolo Vermelho Amarelo. Coletado no Território Federal do Amapá, nas margens da Estrada Macapá - Porto Platon, a 25,8 km de Macapá (Ramos, comunicação pessoal).

Solo 4 - Latossolo Roxo, fase cerrado. Coletado no

Estado de Goiás, a 4 km de Rio Verde, em direção a Jataí, na Estrada Rio Verde - Jataí. Corresponde ao perfil nº 37 do mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio-norte e centro-oeste do Brasil (EMBRAPA, Centro de Pesquisas Pedológicas 1975).

Solo 5 - Latossolo Coletado no Território Federal do Amapá às margens da Estrada Macapá-Porto Platon, km 81,7, em direção a Porto Platon. (Ramos, comunicação pessoal).

solo 6 - Latossolo Vermelho Amarelo, distrófico, textura média, fase cerrado. Coletado na Estação Experimental de Brasília e corresponde ao perfil nº 05 do levantamento dos solos de áreas do M.A. no Distrito Federal (Equipe de Pedologia e Fertilidade de Solo 1969).

solo 7 - Latossolo vermelho Amarelo, distrófico, textura argilosa, fase cerrado. Coletado na Estação Experimental de Brasília e corresponde ao perfil. nº 4 do levantamento dos solos de áreas do M.A. no Distrito Federal (Equi-

pe de Pedologia e Fertilidade de Solo 1969).

Solo 8 - Latossolo Vermelho Escuro, distrófico, textura argilosa, fase cerrado. Coletado em Brasília, a 7 km do Estádio em direção à Estação Experimental. Corresponde ao perfil nº 54 do mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio norte e centro-oeste do Brasil (EMBRAPA, Centro de Pesquisas Pedológicas 1975).

Solo 9 - Latossolo Vermelho Amarelo, fase cerrado. Coletado em Brasília, próximo às cabeceiras do Riacho Fundo. Corresponde ao perfil nº 4 estudado por Braun (1962).

As descrições dos perfis típicos da região onde foram coletadas as amostras encontram-se na bibliografia citada.

Algumas características químicas e granulométricas dos solos estudados bem como os resultados da análise mineralógica da fração argila são apresentados nos Quadros 1 e 2. Estes dados foram obtidos por Leal e Velloso (1973) nos solos 2, 4, 6, 7, 8 e 9 e por Velloso (comunicação pessoal) nos solos 1, 3 e 5.

### 3.2. Metodologia Geral

Ressalvando-se os casos especificados, a metodologia seguida durante todo o trabalho é apresentada abaixo.

Preparo das amostras - as amostras foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de diâmetro e estocadas em vidros, de onde eram retiradas porções para as análises.

Resultados analíticos - os resultados analíticos são expressos na base de peso da amostra seca ao ar.

Temperatura - os trabalhos foram conduzidos a uma temperatura de  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Agitador - as amostras e soluções foram colocadas em tubos plásticos de polipropileno de 50 ml e agitadas em agitador rotativo, tipo Wagner.

Tempo de agitação - o tempo de agitação foi de 24 horas, exceto para o experimento em que se estudou o tempo necessário ao equilíbrio.

Medida do pH - após o tempo de agitação estabelecido, o pH foi determinado na suspensão.

Separação de fases - a suspensão, após agitada e determinado seu pH, era centrifugada a 3000 g durante 20 minutos, em centrífuga Sorvall refrigerada com temperatura controlada para  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Soluções - As soluções de molibdato foram preparadas a partir do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e as de fosfato preparadas a partir do  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Tanto as soluções de molibdato como as de fosfato, ou mesmo as de molibdato mais fosfato eram 0,02M em KCl. Este foi usado para manter aproximadamente a mesma forma iônica e as partículas floculadas.

pH da suspensão - em todas as determinações o pH da suspensão após equilíbrio, foi de  $4,0 \pm 0,1$ , salvo nos casos especificados. Para se obter tal controle de pH, experimentos preliminares foram conduzidos. As medidas foram efetuadas num potenciômetro digital modelo E500 da Metrohm Herisau.



Experimento preliminar para ajuste de pH - diversas porções de uma mesma amostra foram colocadas na presença de soluções de molibdato ou fosfato, em KCl 0,02M, ajustadas a ní-veis diferentes de pH com HCl ou KOH, e agitadas por 24 horas. Após, determinou-se o pH da suspensão, estabelecendo-se aquele pH inicial da solução que daria  $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$  para um determinado solo após estabelecido o equilíbrio.

Relação solo: solução - a relação solo: solução foi sempre constante de 1:20, utilizando-se 1g de solo e 20 ml de solução.

Cálculo do molibdato ou fosfato adsorvido - na fase líquida da suspensão, após separação por centrifugação, era determinado o molibdato ou o fosfato. A diferença entre a quantidade adicionada e a encontrada após o equilíbrio, representava o molibdato ou fosfato adsorvido.

Métodos analíticos - o molibdato foi determinado por espectrofotometria, utilizando-se o Spectronic 20 da Bausch & Lomb. A metodologia empregada foi a de Jackson (1958) em que o molibdênio é complexado pelo tiocianato de potássio, em meio ácido, na presença de acetona como redutor. Após o desenvolvi-

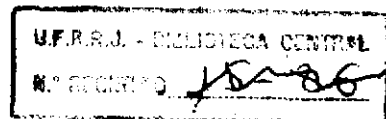
mento da cor, em banho-maria a 60-70°C durante 60 minutos, a solução era centrifugada a 3000 g por 10 minutos e, imediatamente após, lida a absorbância da solução a 470 nm.

O fosfato foi também determinado espectrometricamente, utilizando-se o Spectronic 20. A metodologia empregada foi a de Jackson (1958), em que o fósforo é complexado pelo molibdato de amônio, em ácido clorídrico, e reduzido pelo cloreto estânico. Após o desenvolvimento da cor, a absorbância foi lida a 660 nm.

### 3.3. Metodologia Específica

#### 3.3.1. Tempo necessário ao equilíbrio da reação.

Diversas porções de 1 g dos solos 1, 4 e 9 foram agitadas, em duplicata, por 2, 4, 6, 12, 18, 24, 36 e 48 horas, com 20 ml de soluções contendo 50, 100 e 125 mg de Mo/litro, respectivamente. No final do tempo de agitação, o pH foi de  $4,0 \pm 0,1$  para os solos 1 e 9 e  $4,6 \pm 0,1$  para o solo 4. Nas duas primeiras horas de contato o pH fugia a estas faixas de amplitude, situando-se a 3,8 para os solos 1 e 9 e 4,4, para o solo 4.



### 3.3.2. Efeito do pH

A diversas porções de 1 g do solo 1 adicionaram-se 20 ml de solução contendo 50 mg de Mo/litro e pH variável de modo a fornecer após as 24 horas de agitação, uma faixa de pH de 3 a 7 na solução em equilíbrio. O mesmo procedimento foi seguido para os solos 2, 4 e 9, usando-se, respectivamente, soluções contendo 75, 100 e 125 mg de Mo/litro.

### 3.3.3. Efeito da concentração

Diversas porções de 1 g de um solo foram agitadas com 20 ml de solução de molibdato com concentrações variando de  $1 \times 10^{-4}$  M a  $1 \times 10^{-3}$  M. O procedimento foi repetido para todos os solos em estudo.

### 3.3.4. Competição molibdato versus fosfato

A diversas porções de 1 g dos solos 1, 4 e 9, em duplicata, foram adicionados 20 ml de solução 0,5 mM em molibdênio e, simultaneamente, 0,0, 0,1, 0,5 e 2,5 mM em fósforo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características químicas, granulométricas e mineralógicas dos solos.

As características químicas, granulométricas e mineralógicas dos solos são apresentadas nos Quadros 1 e 2.

Leal e Velloso (1973) trabalhando com 6 (solos 2, 4, 6, 7, 8 e 9) destes 9 solos observaram que alguns apresentaram predominância de caulinita e moderada quantidade de gibsita, enquanto outros, apresentavam predominância de gibsita, e moderada quantidade de caulinita, o que está de acordo com Weaver (1974).

**QUADRO 1. Características químicas dos solos<sup>a</sup>**

Solos	Matéria Orgânica %	pH		Bases trocáveis (meq/100g)	Acidez trocável (meq/100g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup> %	SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup> %
		Água	KCl					
1	1,8	4,9	4,2	0,75	1,3	2,6	3,8	4,9
2	1,7	4,5	4,5	0,21	0,7	4,0	11,8	2,3
3	1,6	5,0	4,1	0,90	1,4	1,6	4,7	5,9
4	1,7	4,6	4,5	0,44	0,9	12,7	12,0	3,3
5	1,9	4,7	4,1	0,50	1,3	2,3	6,8	8,2
6	1,6	5,2	4,2	0,20	1,0	2,7	4,7	1,3
7	2,7	5,1	4,2	0,33	1,0	7,9	9,1	5,6
8	2,2	5,1	4,3	0,22	0,6	7,9	11,7	3,8
9	3,4	4,7	4,1	1,96	0,8	7,1	29,2	4,4

<sup>a</sup>Dados obtidos por Leal e Velloso (1973) e Velloso (Comunicação pessoal)

<sup>b</sup>Extração com ditionito-citrato-bicarbonato

<sup>c</sup>Extração com NaOH 0,5m fervente durante 2,5 minutos

QUADRO 2. Composição granulométrica dos solos e componentes cristalinos predominantes na fração argila < 2m

Solos	Composição granulométrica (%)				Argila natural (%)	Componentes cristalinos predominantes na fração argila <sup>b</sup>
	(dispersão com NaOH)					
	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila		
1	6	52	5	37	12	C, G*
2	43	13	9	35	3	Gb, C
3	40	19	7	34	13	C, G*
4	26	13	13	48	11	Gb, H, G, C*
5	39	14	6	41	13	C
6	34	38	3	25	7	C, Gb
7	7	17	20	50	5	C, Gb
8	21	19	14	46	6	C, Gb
9	8	3	27	62	8	Gb, C

<sup>a</sup>Dados obtidos por Leal e Velloso (1973) e velloso (Comunicação pessoal)

<sup>b</sup>C = caulinita, Gb = gibsita, G = goetita, H = hematita

\*pequena quantidade.

Velloso (comunicação pessoal) verificou que os solos 1, 3 e 5, do Amapá, apresentavam predominância de caulinita bem cristalizada, traços de gibsitita, e teores relativamente baixos de óxidos amorfos, extraídos com NaOH 0,5M e óxidos de ferro, extraídos com citrato-ditionito. Em geral os teores de óxidos foram menores que dos demais solos da presente pesquisa.

#### 4.2. Experimento preliminar para ajuste de pH.

Os resultados do experimento são apresentados no Quadro 1 do Apêndice.

A metodologia utilizada embora trabalhosa inicialmente foi extremamente interessante na condução de todos os experimentos, tanto pela facilidade de obtenção do pH desejado no equilíbrio das reações, como pela reprodutibilidade dos resultados de pH alcançados, como pode ser visto pelos Quadros 4 a 12 do Apêndice.

#### 4.3. Tempo necessário ao equilíbrio da reação.

O Quadro 3 mostra a adsorção de molibdato em relação

ao tempo de contato necessário ao equilíbrio da reação de adsorção. A concentração de Mo adicionada foi selecionada de maneira a fornecer uma concentração de aproximadamente 5 ppm de Mo em todas as soluções em equilíbrio (o que equivale à parte convexa das isotermas de adsorção obtidas) a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$ , na presença de  $\text{KCl } 0,02 \text{ M}$ . Deve-se salientar que para o solo 4 o  $\text{pH}$  de equilíbrio situou-se a  $4,6 \pm 0,1$ , permitindo que a concentração de Mo na solução após o equilíbrio fugisse de 5 ppm. Este fato permitiu verificar que embora solos com características totalmente diferentes e em valores de  $\text{pH}$  diferentes apresentassem a mesma tendência ao equilíbrio das reações.

Verificou-se que, pelo menos para os três solos estudados, aproximadamente 85% da adsorção de molibdato ocorreu nas duas primeiras horas de contato (agitação) e, que após 24 horas de equilíbrio a adsorção permaneceu aparentemente constante.

Diante dos resultados encontrados, optou-se pelo tempo de agitação de 24 horas, como nos trabalhos de Barrow (1970 e 1972), para a condução dos demais experimentos, seguindo um pouco do tempo de contato utilizado em outros trabalhos: 6 horas (Gonzalez et al. 1974), 18 horas (Theng 1971).



QUADRO 3. Tempo de contato necessário ao equilíbrio das reações de adsorção de molibdato.

Solo	Tempo de contato horas	Mo adicionado mmoles/100g	Mo adsorvido	
			mmoles/100g	%
1	2	1,04	0,81	77,88
	4	1,04	0,83	79,81
	6	1,04	0,83	81,73
	12	1,04	0,83	84,62
	18	1,04	0,91	87,50
	24	1,04	0,90	86,54
	36	1,04	0,91	87,50
	48	1,04	0,90	86,54
	4	2	2,08	1,33
4		2,08	1,35	64,90
6		2,08	1,40	67,31
12		2,08	1,46	70,19
18		2,08	1,47	70,67
24		2,08	1,52	73,08
36		2,08	1,52	73,08
48		2,08	1,58	75,96
9		2	2,61	2,14
	4	2,61	2,29	87,74
	6	2,61	2,32	88,89
	12	2,61	2,43	93,10
	18	2,61	2,46	94,25
	24	2,61	2,48	95,02
	36	2,61	2,48	95,02
	48	2,61	2,51	96,17

#### 4.4. Efeito do pH.

A Figura 1 apresenta o efeito da variação do pH da suspensão na adsorção de molibdato pelos solos 1, 2, 4 e 9. Da dos complementares aparecem nos Quadros 2 e 3 do Apêndice.

Como no estudo do efeito do tempo de contato necessário ao equilíbrio, a concentração de Mo adicionada foi selecionada de maneira a fornecer uma concentração de aproximadamente 5 ppm de Mo nas soluções em equilíbrio em pH  $4,0 \pm 0,1$ .

Nota-se a tendência geral do decréscimo da adsorção de molibdato com o aumento do pH da suspensão.

Nos 4 solos estudados, independentemente da composição química, granulométrica e mineralógica (Quadros 1 e 2), a adsorção máxima de molibdato ocorre próxima ao pH 4. O pH 4 corresponde, aproximadamente, ao pH onde se observa a mudança de inclinação do "envelope" de adsorção (Hingston et al. 1967). Os dados obtidos podem ser satisfatoriamente explicados com base na teoria da adsorção específica de ânions, desenvolvida por Hingston et al. (1967, 1968, 1970, 1972) para gibsitita e goetitita. Essa teoria é igualmente aplicável às argilas silica-

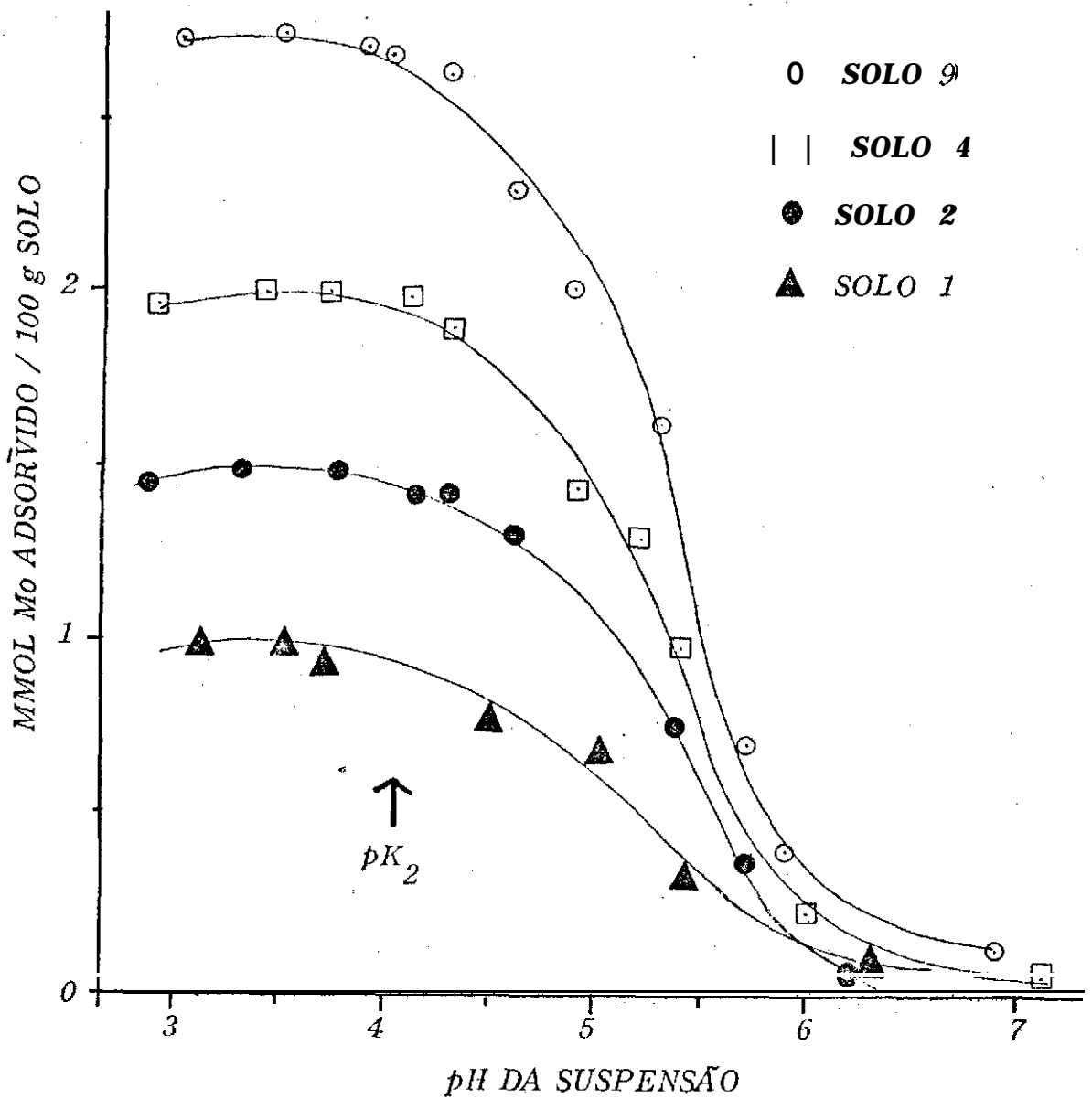


FIGURA 1 - Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 1, 2, 4 e 9.

tadas e solos (Kafkafi and Bar-Yosef 1969, Barrow 1970).

No presente experimento empregaram-se concentrações iniciais de até 150 ppm de Mo ( $1,56 \times 10^{-3} M$ ) e, conseqüentemente, espécies poliméricas poderiam estar presentes. De acordo com Pascal (1959) a adsorção poderia decrescer a concentração de monômeros da solução, favorecendo a conversão dos polímeros inicialmente presentes, às formas monoméricas. Carpéni (1947) observa que unicamente íons de molibdato em forma monomérica existem em soluções de concentração menores que  $3 \times 10^{-4} M$   $MoO_3$ , aproximadamente, 29 ppm Mo, em todos os valores de pH. Segundo Chojnacka (1963) entre o pH 2,5 e 4,5 as espécies monoméricas presentes são  $H_2MoO_4$ ,  $HMoO_4^-$  e  $MoO_4^{2-}$ .

Assim a faixa de pH usada neste experimento inclui a segunda constante de dissociação do ácido molibídico,  $pK_2$ , que de acordo com Sasaki et al. (1959), se situa próximo a 4. Pela teoria da adsorção específica de ânions, a adsorção máxima ocorrerá quando  $pH = pK_2$  e, de fato, isto é observado (Fig. 1). Em valores inferiores a aproximadamente pH 3 (Fig. 1) as formas mais protonadas do ânion prevalecem (Chojnacka 1963) conseqüentemente, decrescendo a adsorção. Do mesmo modo (Fig.1) a adsorção entre pH 5 e pH 7 decresce acentuadamente desde que

nesta faixa de pH a espécie aniônica de maior carga ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) predomina (Chojnacka 1963). Resultados semelhantes foram obtidos por Gonzalez et al. (1974) em solos alofânicos e por Theng (1971) em solos apresentando predominantemente argilas silicatadas, cristalinas ou amorfas.

Observa-se na Figura 1 que cêrca de 6-9 vezes mais Mo é adsorvido em pH 4 do que em pH 6 o que está de acordo com Reyes e Jurinak (1967). Torna-se, também, evidente que qualquer estudo comparativo de adsorção de molibdato deverá ser realizado em torno de pH 4, onde as pequenas variações de pH do sistema não acarretariam grandes variações de adsorção; para o solo 9, por exemplo, poder-se-ia em  $\text{pH } 5,5 \pm 0,1$  obter uma variação na adsorção entre 1,30 a 0,60  $\mu\text{moles}$  de molibdato por 100 g de solo.

#### 4.5. Efeito da concentração

As isotermas de adsorção de molibdato a  $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$ , em KCl 0,02 M, obtidas com os horizontes A de todos os solos encontram-se na Figura 2, onde as quantidades de molibdato adsorvido, em  $\mu\text{moles}$  de Mo/100g de solo, aparecem "plotadas" con

tra as concentrações finais de molibdato, em ppm de Mo, nas soluções em equilíbrio. Dados complementares, tais como, concentração de Mo na solução inicial, concentração de Mo na solução após equilíbrio, as quantidades de molibdênio adsorvida, bem como os valores de pH encontrados em cada tratamento são apresentados nos Quadros 4 a 12 do Apêndice.

Os valores de adsorção máxima de molibdato (b), calculados em mmoles de Mo/100g de solo, de acordo com a equação linear de Langmuir, encontram-se no Quadro 4. Neste quadro são ainda apresentadas as equações de regressão, os coeficientes de correlação (r) e as constantes de afinidade (k).

A equação de Langmuir (Quadro 4) foi usada em sua forma linear:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C$$

A concentração C de molibdênio na solução em equilíbrio foi expressa em ppm e a quantidade de molibdênio adsorvido pelo solo, x/m, em ug Mo/g solo. O parâmetro b, correspondente à capacidade máxima de adsorção, foi calculado tomando-se o inverso do coeficiente angular das retas. O parâmetro k,

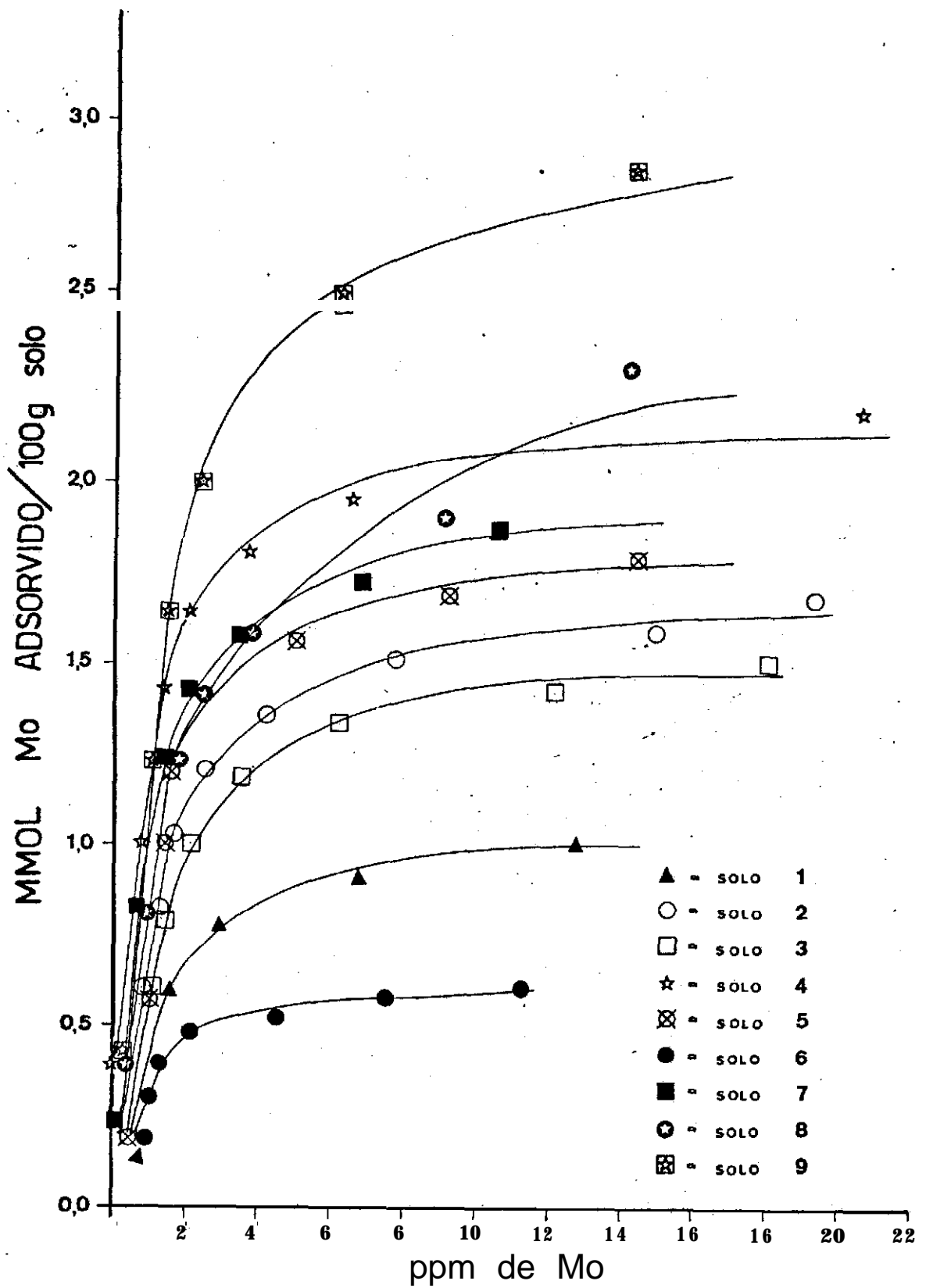


FIGURA 2 - I soterms de adsorção de molibdato pelos solos

QUADRO 4. Equação da Langmuir aplicada às isotermas de adsorção de molibdato.

Solo	Equação linear $(x \cdot 10^3)$ $(y = \frac{C}{x/m} + c)^a$	Coefficiente da correlação (r)	Constante de afinidade (k)	Adsorção máxima (b) (mmoles Mo/100g. solo)
1	$y = 1,20 + 0,96 x$	0,99	0,80	1,08
2	$y = 0,59 + 0,62 x$	0,99	1,06	1,67
3	$y = 0,85 + 0,66 x$	0,99	0,78	1,57
4	$y = 0,34 + 0,48 x$	0,99	1,42	2,16
5	$y = 0,51 + 0,55 x$	0,99	1,08	1,89
6	$y = 1,04 + 1,63 x$	0,99	1,57	0,64
7	$y = 0,47 + 0,32 x$	0,99	1,10	2,00
8	$y = 0,72 + 0,47 x$	0,99	0,65	2,23
9	$y = 0,50 + 0,33 x$	0,99	0,67	3,12

<sup>a</sup>C = ppm Mo na solução após equilíbrio;  $x/m = \mu g$  Mo adsorvido/g solo.



correspondente a uma constante de energia de adsorção, foi calculada pela razão do coeficiente angular da reta e da interseção da reta com o eixo das ordenadas:

Os Quadros de 4 a 12 do Apêndice apresentam, em asterisco, os valores utilizados no cálculo das equações lineares de Langmuir, que são apresentadas no Quadro 4. Esses valores correspondem aos pontos de adsorção que ocorrem na parte ingreme-convexa da curva de adsorção.

A observação das curvas de adsorção (Fig. 2) revela a grande variabilidade desses solos quanto à capacidade de adsorção de molibdato, o que está em conformidade com a diversidade de características químicas, granulométricas e mineralógica dos mesmos (Quadros 1 e 2).

Os valores calculados para a adsorção máxima (Quadro 4) variaram de aproximadamente 0,6 nmoles de Mo/100g (solo 6) a 3,1 nmoles/100g (solo 9). Verifica-se que os valores calculadados para adsorção máxima (Quadro 4) situam-se próximos dos valores experimentais obtidos nas isotermas de adsorção (Fig. 2).

para explicar a variabilidade dos solos quanto a ca-

pacidade de adsorção máxima de molibdato, efetuaram-se correlações estatísticas entre a adsorção máxima e algumas das características químicas e granulométricas dos solos, apresentadas nos Quadros 1 e 2.

Correlações lineares altamente significativas (ao nível de 1%) foram obtidas entre a adsorção máxima de molibdato e porcentagem de argila (Fig. 3), e teores de óxidos amorfos de alumínio (Fig. 4). Também, obteve-se correlação linear significativa (ao nível de 5%) com os teores de matéria orgânica (Fig. 5). Nenhuma correlação foi obtida com os óxidos amorfos de silício e óxidos de ferro.

Segundo Velloso (informação pessoal) os solos do Amapá, apresentam teores baixos de óxidos amorfos, óxidos de ferro e pequena quantidade ou ausência de gibsite, mas elevadas teores de caulinita bem cristalizada (Quadros 1 e 2), chegando a atingir, aproximadamente, 70, 65 e 59% da fração argila respectivamente nos solos 1, 3 e 5. Como estes solos apresentaram alta capacidade de adsorção de molibdato (Quadro 4) é de se supor que a caulinita desempenhou papel preponderante na adsorção, o que está de acordo com Van Olphen (1963), Parks (1967) e Hingston et al. (1972).

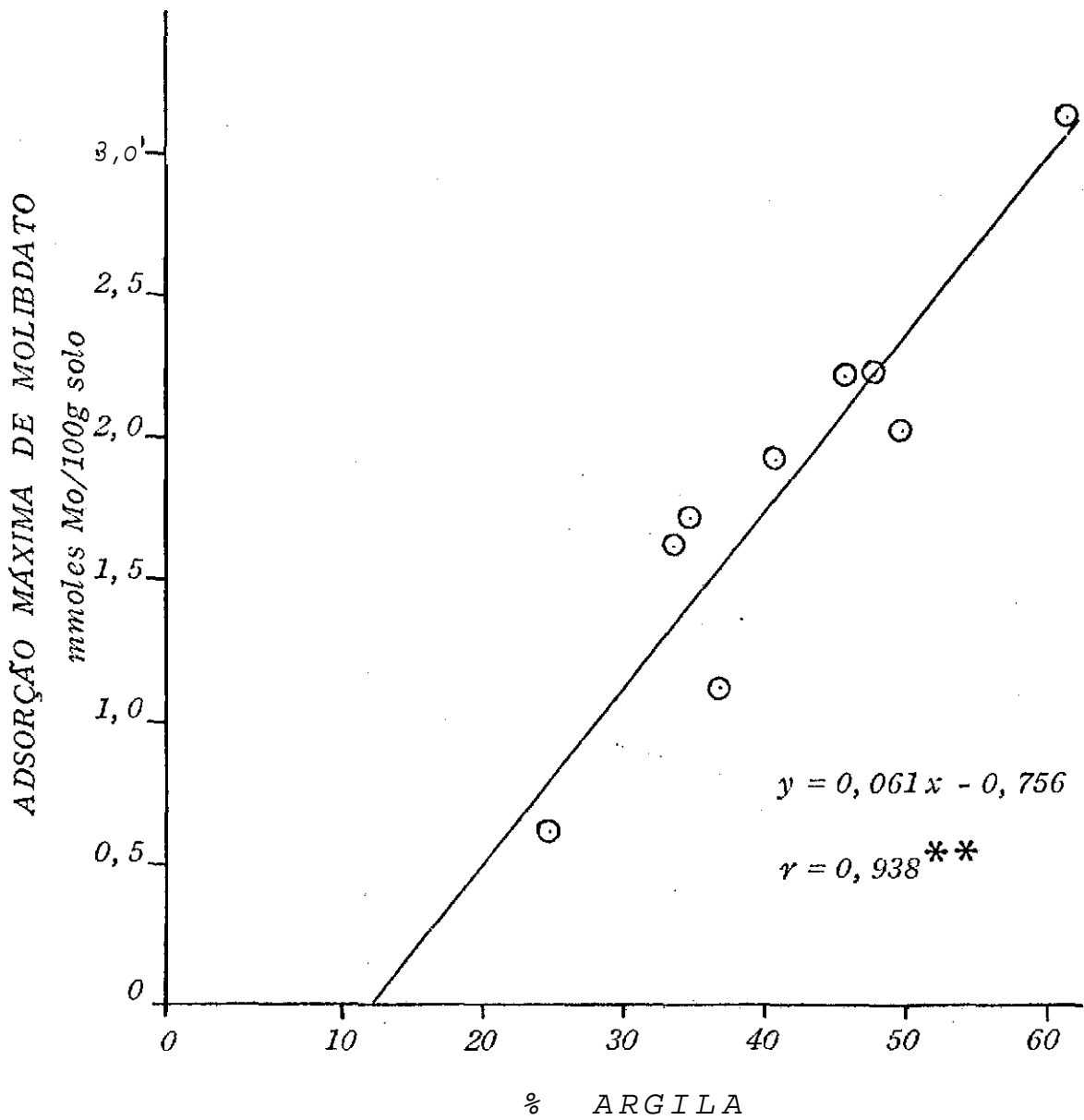


FIGURA 3 - Relação entre o teor da argila e a adsorção máxima de molibdato pelos solos.

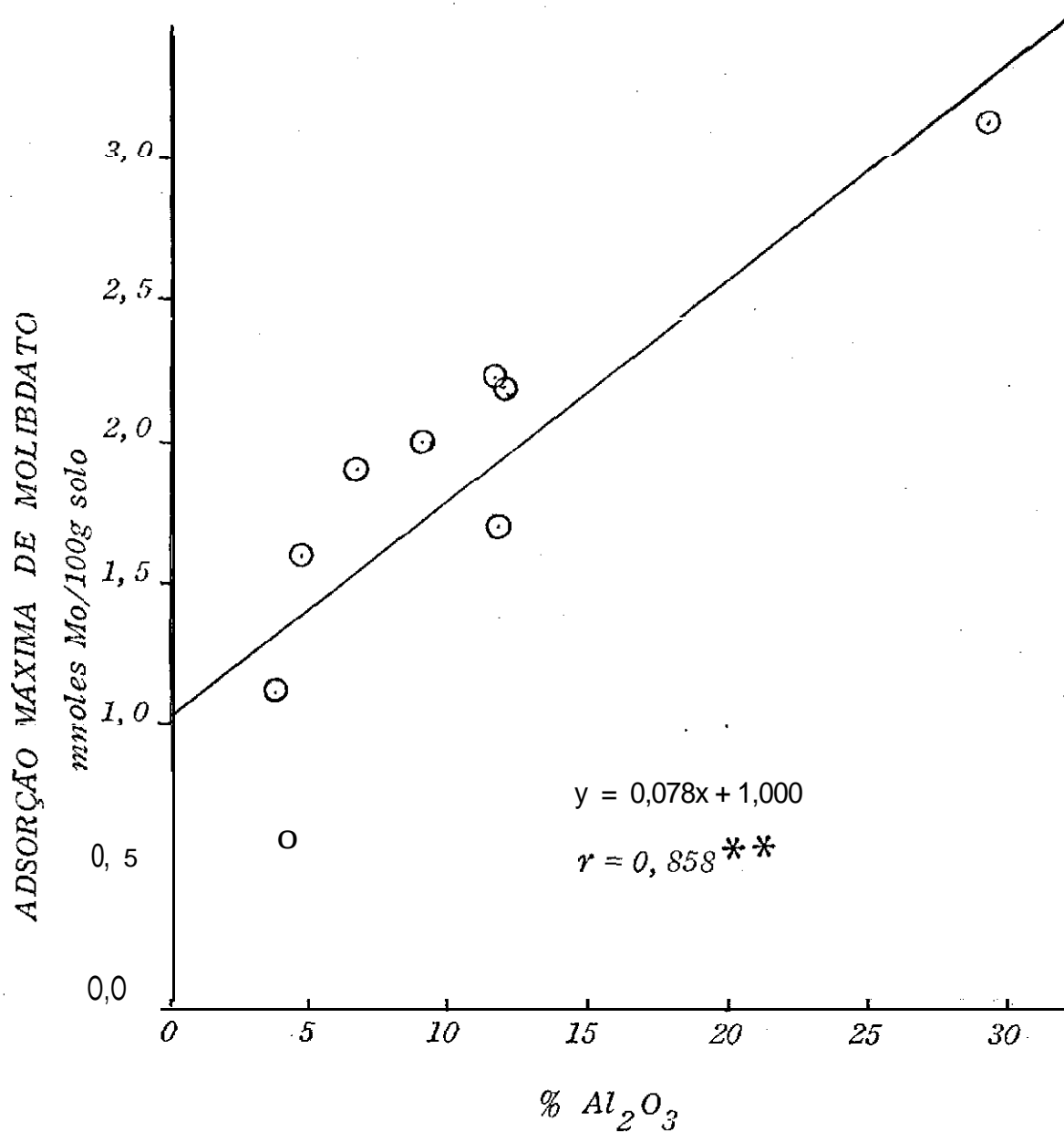


FIGURA 4 - Relação entre o teor de  $Al_2O_3$  extraído com NaOH 0,5-N e a adsorção máxima de molibdato pelos solos.

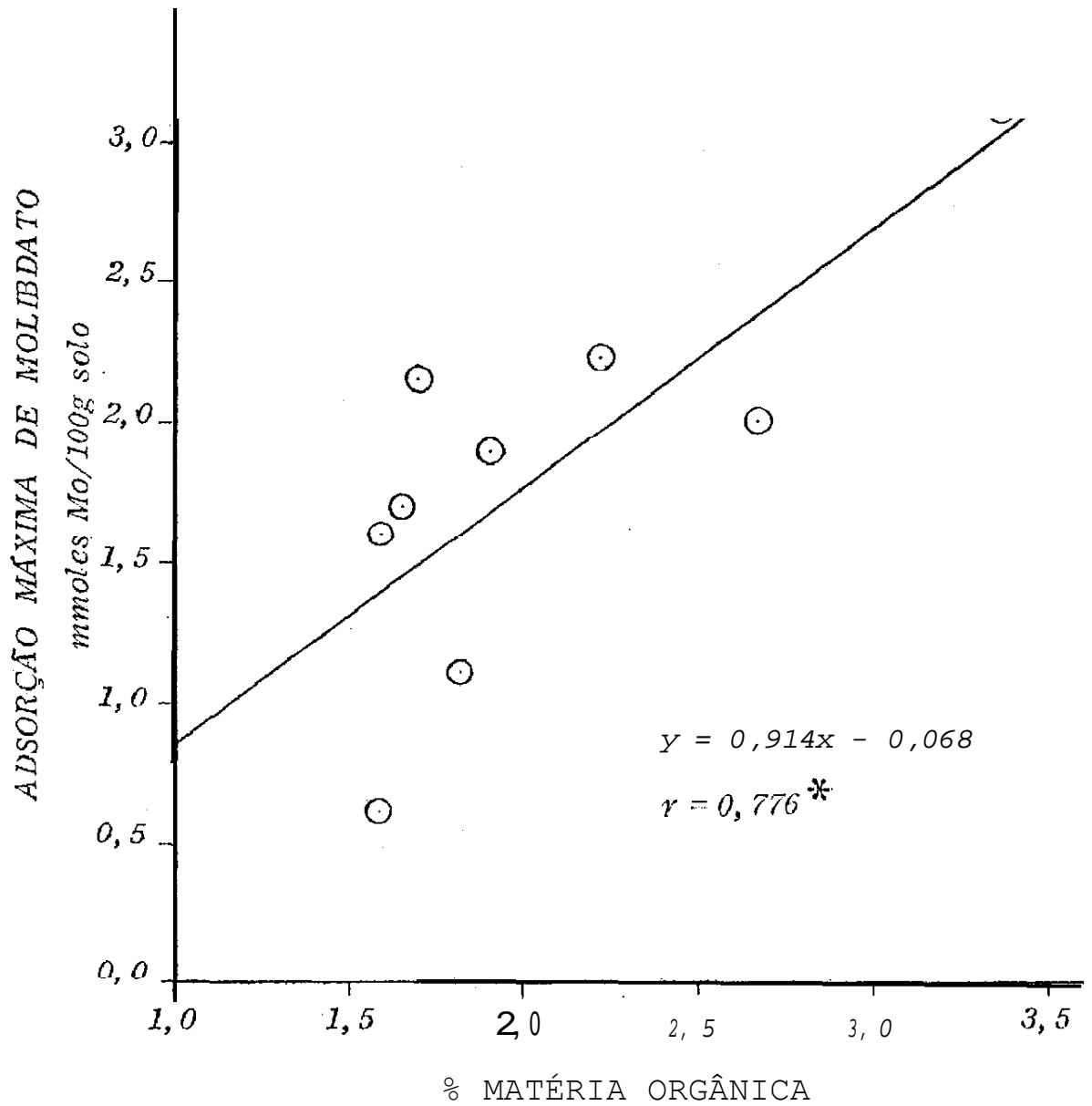


FIGURA 5 - Relação entre o teor de matéria orgânica e a adsorção máxima de molibdato pelos solos.

As correlações obtidas nos solos sob vegetação de cerrado aqui estudados, estão de um modo geral de acordo com os resultados de outros pesquisadores. Theng (1971) verificou que o tratamento de argilas com citrato-ditionito reduziu a quantidade de molibdato adsorvido; sugerindo que óxidos de ferro e óxidos amorfos de alumínio extraídos pelo tratamento estão envolvidos na adsorção de molibdato. Barrow (1970), estudando a adsorção de fosfato, molibdato e sulfato por solos, encontrou correlação estreita entre a adsorção dos anions e óxidos de alumínio, não sendo significativa a influência dos óxidos de ferro. Leal e Velloso (1973) encontraram correlações lineares altamente significativa entre adsorção de fosfato e os teores de óxidos amorfos de alumínio e com a porcentagem de argila em latossolos sob vegetação de cerrado; embora os teores de óxidos de ferro fossem elevados, não houve qualquer correlação deles com a adsorção de fosfato. Gonzalez et al. (1974) concluem que a adsorção de molibdato por solos derivados de cinzas vulcânicas foi devido principalmente pela presença de alofana e óxidos amorfos de alumínio, silício e ferro, não sendo influenciada pelo conteúdo de matéria orgânica. Jones (1957) observa que a adsorção de molibdato por óxidos de ferro é muito elevada e em menor intensidade por óxidos de alumínio, haloisita, nontronita e caulinita.

O fato de não se obter uma constância de correlação entre a adsorção aniônica e os óxidos de ferro pode estar associado ao estado de cristalinidade dos mesmos. Mitchell et al. (1964) assumem que os óxidos ativos são os amorfos enquanto que os cristalinos são inativos.

A adsorção máxima de fosfato a pH 5 para os solos 2, 4, 6, 7, 8, e 9, de acordo com Leal e Velloso (1973), foi respectivamente, 1,10, 1,29, 0,74, 1,32, 2,26 mmoles P/100 g. Com excessão do solo 6, a adsorção máxima de molibdato (Quadro 4) foi sempre maior (15 a 40%) que a de fosfato. Barrow (1970) verificou que o molibdato adsorvido pelos solos ácidos estudados foi da mesma ordem da de fosfato, ainda que a adsorção de molibdato tenha sido medida a concentrações muito mais baixas. Diferenças de pH no intervalo de 4 a 6,4 tem pouco efeito na adsorção de fosfato (Barrow 1970, Hingston et al. 1967, 1968 e 1972). Assim, pode-se esperar que a adsorção máxima de fosfato a pH 4, para os solos do presente estudo, esteja muito próxima da adsorção do mesmo ion a pH 5. Em vista disto, os valores de adsorção para molibdato e fosfato podem ser comparados. Verifica-se que a adsorção máxima de molibdato é muito maior que a de fosfato e isto está de acordo com Hingston et al. (1972) quando afirmam: a máxima carga média negativa possível de ser

acrescentada à superfície pelo ânion parece ser mais importante que o tamanho do ânion; molibdato e fosfato são similares em tamanho, contudo, mais molibdato é adsorvido pela goetita a pH 4,5.

Theng (1971) obteve, em 3 solos da Nova Zelândia, sendo os dois primeiros solos alofânicos e o último com predomínio de caulinita e illita, os valores de 10,6 e 1,6 mmoles de Mo/100g para adsorção máxima de molibdato a pH 4 e, respectivamente, 2,7, 1,8 e 0,9 mmoles de Mo/100 g a pH 5, 5. Gonzalez et al. (1974) em solos alofânicos do Chile encontraram valores de 2,5 a 10,9 mmoles de Mo/100 g para adsorção máxima de molibdato ao pH dos solos, que variou de 5,2 a 6,1. Verifica-se portanto, que os solos da presente pesquisa apresentaram valores de adsorção máxima (Quadro 4) muito menores que os solos alofânicos (Theng 1971 e Gonzalez et al. 1974) e da mesma ordem que o com predominância de caulinita e illita, estudado por Theng (1971).

#### 4.6. Competição molibdato versus fosfato.

A adsorção de molibdato e fosfato de uma solução 0,5 mM em Mo ou em P é apresentada no Quadro 5. Verifica-se que,



nestas condições, as quantidades dos dois anions adsorvidos são praticamente iguais nos solos estudados.

O efeito da presença de quantidades crescentes de fosfato nas quantidades de molibdato e fosfato adsorvido é mostrato no Quadro 6. Como se pode verificar, o decréscimo da quantidade de molibdato adsorvido com o aumento da relação P:Mo é menor que o aumento da quantidade de fosfato adsorvido, Hingston et al. (1971) obtiveram resultados semelhantes para competição fosfato x arsenato e selenito x fosfato, tanto em goetita como em gibsitita. Parece, assim, que nas condições do presente estudo ( $pH_4 = pK_2$ , para o ácido molibdico) o ion molibdato estaria, em relação ao fosfato, apto a ceder protons mais facilmente à superfície do coloide, sendo portanto, preferencialmente adsorvido.

Os dados do Quadro 6 poderiam ser melhor comparados com os de Hingston et al. (1971) se a concentração de molibdato usada fosse suficiente para atingir o máximo de adsorção. No presente caso, a concentração de molibdato usada (0,5 mM) não permitiu uma discussão a cerca de sítios diferentes para a adsorção de molibdato e fosfato.

QUADRO 5. Adsorção de molibdato e fosfato de soluções 0,5 mM em Mo ou em P.

Solo	Molibdênio		Fósforo	
	Adsorvido mmoles/100g	Solução de equilíbrio - ppm -	Adsorvido mmoles/100g	Solução de equilíbrio - ppm -
1	0,87	5,69	0,82	2,34
2	0,96	1,21	0,96	0,64
3	0,95	1,83	0,89	1,64
4	0,98	0,48	0,98	0,35
5	0,96	1,39	0,94	1,00
6	0,65	16,33	0,75	3,96
7	0,98	0,65	0,98	0,32
8	0,97	0,95	0,96	0,60
9	0,98	0,62	0,99	0,22

QUADRO 6. Adsorção de molibdato na presença de diferentes quantidades de fosfato.

SOLO	Relação mM Mo: P da solução inicial						Controle <sup>a</sup> Mo
	0,5:0,1		0,5:0,5		0,5:2,5		
	Mo	P	Mo	P	Mo	P	
	(mmoles adsorvido/100g solo)						
1	0,90	0,19	0,86	0,72	0,65	1,58	0,87
4	0,97	0,19	0,97	0,94	0,90	2,91	0,98
9	0,98	0,19	0,96	0,96	0,90	3,71	0,98

a = Molibdato adsorvido na ausência de fosfato (solução 0,5 mM em Mo).

## 5. CONCLUSÕES

1. A metodologia utilizada na obtenção de pH desejado no estudo das reações de adsorção é aconselhada na condução de novos experimentos.

2. O equilíbrio das reações de adsorção foi atingido após 24 horas de contato (agitação) solo-solução. Nas duas primeiras horas ocorreu aproximadamente 85% da adsorção total.

3. A adsorção máxima ocorreu próxima ao pH 4 da suspensão. A partir do pH 5 houve uma queda brusca da adsorção tornando-se esta desprezível a valores de pH maiores que 6,5. Esta observação está de acordo com o efeito da calagem em al-

guns solos ácidos, onde uma pequena elevação do pH provoca um aumento acentuado na disponibilidade de molibdênio.

4. Nos solos pesquisados, cerca de 6 a 9 vezes mais molibdato foi adsorvido a pH 4 do que a pH 6.

5. Qualquer estudo comparativo de adsorção de molibdato deverá ser realizado próximo a pH 4, onde as pequenas variações de pH do sistema não acarretariam grandes variações de adsorção.

6. A quantidade de molibdato adsorvida dependeu da concentração da solução utilizada.

7. A adsorção máxima para todos os solos variou de 0,6 a 3,1 mmoles de Mo/100g.

8. Correlações lineares altamente significativas (ao nível de 1%) foram obtidas entre a adsorção máxima de molibdato e a porcentagem de argila, e com os teores de óxidos amorfos de alumínio. Ao nível de 5%, obteve-se a correlação entre a adsorção máxima e os teores de matéria orgânica. Nenhuma correlação foi obtida com os óxidos amorfos de silício ou com os

óxidos de ferro.

9. Valores aproximadamente iguais foram obtidos em todos os solos para adsorção de molibdato e fosfato a partir de uma Solução 0,5 mM em Mo ou em P.

10. No estudo da competição molibdato versus fosfato, verificou-se que o decréscimo da quantidade de molibdato adsorvido, com o aumento da relação P: Mo, era menor que o aumento da quantidade de fosfato adsorvido.

11. A adsorção de molibdato é controlada pela composição granulométrica, teor de matéria orgânica, teores de óxidos de alumínio e, principalmente, pelo pH do solo. A alta capacidade de adsorção de molibdato pelos Latossolos sob vegetação de cerrado influenciará disponibilidade de molibdênio às plantas. Estudos posteriores serão necessários para estabelecer as correlações entre as características de adsorção de molibdato e a disponibilidade deste ion às plantas.

## 6. RESUMO

Foram estudadas as características de adsorção de molibdato em nove Latossolos coletados sob vegetação de cerrado. Pesquisou-se, nos estudos de adsorção, o tempo necessário ao equilíbrio das reações, o efeito do pH, o efeito da concentração de molibdato e o efeito competitivo de fosfato. Os estudos foram conduzidos em KCl 0,02 M.

A adsorção de molibdato nas duas primeiras horas de agitação da suspensão, atingiu 85% da adsorção verificada após 24 horas onde, aparentemente, deu-se o equilíbrio das reações.

A adsorção máxima ocorreu próximo a pH 4 da suspen-

são caindo bruscamente a partir do pH 5.

A quantidade de molibdato adsorvido dependeu da concentração da solução utilizada. A adsorção máxima variou de 0,6 a 3,1  $\mu\text{moles de Mo}/100\text{g solo}$ . Correlações lineares altamente significativas foram obtidas entre a adsorção máxima e a porcentagem de argila, teores de óxidos amorfos de alumínio e os teores de matéria orgânica.

Estudando-se o efeito da competição do fosfato, verificou-se que a adsorção deste se processou sem deslocamento do molibdato.



## 7. BIBLIOGRAFIA

Alvim, P. de T. & Araujo, W. 1952. El suelo como factor ecológico en el desarrollo de la vegetación en el centro-oeste del Brasil. *Turrialba* 2:153-160.

Atkinson, R.J., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1967. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* 71:550-558. (Citado por Hingston et al. 1972).

Barrow, N.J. 1970. Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. *Soil Sci.* 109(5): 282-288.

- Barrow, N.J. 1972. Influence of solution concentration of calcium on the adsorption of phosphate, sulfate, and molybdate by soils. Soil Sci. 113 (3): 175-180.
- Barshad, I, 1951. Factors affecting the molybdenum content of pasture plants. II. Effect of soluble phosphates, available nitrogen, and soluble sulfates. Soil Sci. 71 (5): 387-398.
- Bataglia, O.C., Murlani, P.R. & Valadares, J.M.A.S. 1975. O molybdênio em solos do Estado de São Paulo. Cópia xerográfica do trabalho apresentado ao XV<sup>a</sup> Cong. Bras. Ciência do Solo. Campinas - São Paulo, julho de 1975.
- Bennema, J. 1963. Características químicas e físicas de latossolos sob vegetação de cerrado. In: Bol. nº 15 Departamento de Pesq. e Exp. Agrop. Min. Agricultura. Rio de Janeiro.
- Bingham, F.T. & Garber, M.J. 1960. Solubility and availability of micronutrients in plants. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:209.

- Bolt, G.H. 1957. Determination of the charge density of silica sols. J. Phys. Chem. 61: 1166-1169. (Citado por Van Raij 1971).
- Bolt, G.H. 1960. Cations in relation to clay surfaces. Trans. 7th Intern. Congress Soil Sci. 2: 321-327. Madison, Wisconsin. (Citado por Van Raij 1971).
- Braun, R.H.G. 1962. Os solos de Brasília e suas possibilidades de aproveitamento agrícola. Revista Brasileira de Geografia 1: 43-73.
- Camargo, M.N. & Bennema, J. 1966. Delineamento esquemático dos solos do Brasil. Pesq. Agrop. Bras. 1: 47-54.
- Carpéni, G. 1947. Sur la constitution de solutions aqueuses d'acide molybdique et de molybdates alcalins: IV. Conclusions générales. Bull. Soc. Chim. 14:501-503.
- Catani, R.A., Alcarde, J.C. & Furlani, P.R. 1970a. A determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções, de molibdênio do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz" XXVII:171-180. Piracicaba - São Paulo.

Catani, R.A., Alcarde, J.C. & Furlani, P.R. 1970b. A adsorção de molibdênio pelo solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz" XXVII:223-237. Piracicaba - São Paulo.

Chojnacka, J. 1963. (Influence of pH on the ionic mobilities of isopoly acids). Rocznici Chemii 37: 259-272.

Comissão de Solos do CNEPA. 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. S.N.P.A., Boletim 12. Ministério da Agricultura.

De-Polli, H. & Dobereiner, J. 1975. Correção de deficiência de micronutrientes em leguminosas forrageiras, pelo uso de "pellet" com FTE. Pesq. Agrop. Bras. 9. No prelo.

Equipe de Pedologia e Fertilidade do solo 1969. Levantamento semidetalhado dos solos de áreas do Ministério da Agricultura no Distrito Federal - Boletim Técnico nº 8. Ministério da Agricultura - Rio de Janeiro.

EMBRAPA, Centro de Pesquisas Pedológicas 1975. Mapa esquemático dos solos das regiões norte, meio-norte, e centro-oeste do Brasil (texto explicativo). Boletim técnico

co n° 17. Rio de Janeiro.

Franco, A.A. & Dobereiner, J. 1967. Especificidade hospedeira na simbiose com Rhizobium - feijão e influência de diferentes nutrientes. *Pesq. Agrop. Bras.* 2 :467-474.

Freitas, L.M.M., McClung, A.C. & Lott, W.L. 1960. Experimentos de adubação em dois solos de campo cerrado. IBEC Research Institute. *Bol.* 21.

Gonzalez, B.R., Appelt, H., Schalscha, E.B. & Bingham F.T. 1974 Molibdate adsorption characteristics of volcanic-ashderived soils in Chile. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 38: 903-906.

Gorlach, E., Gorlach, K. & Compala, A. 1969. The effect of phosphates on the sorption and desorption of molybdates in the soil. *Agrochimica XIII* (6): 506-512.

Hingston, P.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. & Quink J.P. 1967. Specific adsorption of anions. *Nature* 215: 1459-1461.

Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M. & Quink, J.P.

1968. Specific adsorption of anions on goethite. Transc. 9th Int. Cong. Soil. Sci., Australia, 1:669-677.

Hingston, F.J. Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1970. Anion binding at oxide surfaces - the adsorption envelope. Search 1 (6): 324-327.

Hingston, F.J., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. Faraday Discussion 52. Faraday Society, London. (Circulação restrita).

Hingston, F.J., Posner, A.M. & Quirk, J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil. sci. 23 (2): 177-192.

IPEA 1973. Aproveitamento atual e potencial dos cerrados. Vol. I. Base física e potencialidades da Região. Instituto de Planejamento Econômico e Social, Min. Planejamento e Coordenação Geral. Brasília.

Jackson, M.L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc.  
New Jersey.

Jackson, M.L. 1965. Chemical composition of soils. In: Bear, F.  
E. (ed.). Chemistry of the soil. 2nd ed. Reinhold  
Pub. Corp. New York. P. 71-141.

Jacomine, P.K.T. 1963. Considerações gerais sobre alguns solos  
de cerrado. In: Bol. 15. D.P.E.A., Min. Agricultura,  
Rio de Janeiro.

Jacomine, P.K.T. 1969. Descrição das características morfológi-  
cas, físicas, químicas e mineralógicas de alguns per-  
fis de solos sob vegetação de cerrado. Bol. Téc. 11.  
Escr. Pesq. e Exp. Min. Agricultura. Rio de Janeiro.

James, D.W., Jackson, T.L. & Harward, M.E. 1968. Effect of  
molybdenum and lime on the growth and molybdenum con-  
tent of alfafa grown on acid soils. Soil Sci. 105  
(8): 397-402.

Jones, L.H.P. 1957. The solubility of molybdenum in simplified  
systems and aqueous suspensions. J. Soil Sci. 8 (2):

313-327.

Kafkafi, U. & Bar-Yosef, B. 1969. The effect of pH on the adsorption and desorption of silica and phosphate on and from kaolinite. Proceedings of the International Clay Conference Tokio, 1: 691-696. (Citado por Theng 1971).

Leal, J.R. & Velloso, A.C.X. 1973. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado. Pesq. Agropec. Bras. 8: 81-88.

McClung, A.C., Freitas, L.M.M. de, Nikkelsen, D.S. & Lott, W. L., 1961. Adubação do algodoeiro em solos de campo cerrado no Estado de São Paulo. IBEC Research Institute. Bol. 27, 35p.

Mitchell, B.D., Farmer, V.C. & McHardy, W.J., 1964. Amorphous inorganic materials in soils. Advances in Agronomy 16: 327-383.

Moura Filho, W. & Buol, S.W. 1972. Studies of a latosol roxo (Eutrústox) in Brazil: clay mineralogy. Experientiae,



Universidade Federal de Viçosa, 13 (7): 218-234.

Parfitt, R.L., Atkinson, R.J. & Smart, R. St. C. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39 (5): 837-841.

Parks, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. In: Gould, R. F. (ed.). Advances in Chemistry Series 67: 121-160. (Citado por Van Raij 1971).

Pascal, P. 1959. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XIV. Mason et C<sup>ie</sup>, Paris. (Citado por Gonzalez et al. 1974).

Ranzani, G. 1963. Solos de cerra do. In: Simpósio sobre o cerrado. Ed. Universidade de São Paulo. p. 51-92.

Rawitcher, F., Ferri, M.G. & Rachio, M. 1943. Profundidade dos solos e vegetação em campos cerrados do Brasil meridional. An. Acad. Bras. Cien. XV (4): 267-294.

Reyes, E.D. & Jurinak, J.J. 1967. A mechanism of molybdate adsorption on  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 637-641.

Sasaki, Y., Lindquist, I. & Sillen, L.G. 1959. On the first equilibrium steps in the acidification of the molybdate ion. J. Inorg and Nuc. Chem. 9: 93-94. (Citado por Barrow 1972).

Schvarzenbach, G. & Meier, J. 1958. Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution. J. Inorg. and Nuc. Chem. 8: 302-311. (Citado por Barrow 1970).

Stout, P.R., Meagher, W.R., Pearson, G.A. & Jonnson, C.M. 1951 Molybdenum nutrition of crop plants. Plant & Soil 3: 51.

Theng, B.K.G. 1971. Adsorption of molybdate by some crystalline and amorphous soil clays. New Zealand Journal of Science. 14: 1040-1056.

Van Raij, B. 1971. Electrochemical properties of some Brasili-

an soils. Cornell University. 144p (Thesis of PhD).

Van Olphen, H. 1963. Introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers. New York. (Citado por Van Raij 1971).

Weaver, R.M. 1974. Soils of the central plateau of Brazil: Chemical and mineralogical properties. Agron, mimeo. 74-8. Cornell University, Ithaca, New York.

## 8. APÊNDICE

QUADRO 1 - Valores de pH inicial da solução de molibdato, em KCl 0,02 M, para se obter pH  $4 \pm 0,1$  na suspensão.

Solo	pH inicial da solução	pH final da suspensão
1	3,50	3,96
2	3,50	4,07
3	3,50	3,99
4	3,35	4,05
5	3,50	4,00
6	3,50	4,00
7	3,50	4,08
8	3,25	3,38
9	3,10	3,99

QUADRO 2 - Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 1 e 2.

solo	pH suspensão	Mo adicionado µg/g	Mo adsorvido µg/g	Mo adsorvido %
1	3,1	1000	927	92,70
	3,5	1000	938	33,00
	3,7	1000	885	88,50
	4,5	1000	739	73,90
	5,0	1000	649	64,90
	5,4	1000	303	30,30
	6,3	1000	75	7,50
	6,9	1000	-	-
2	2,8	1500	1333	92,20
	3,3	1500	1438	95,87
	3,7	1500	1438	95,87
	4,1	1500	1379	91,94
	4,3	1500	1357	90,47
	4,6	1500	1243	82,87
	5,4	1500	729	48,60
	5,8	1500	252	16,80
	6,2	1500	47	3,13
	6,9	1500	-	-

QUADRO 3- Efeito do pH na adsorção de molibdato pelos solos 4 e 9.

Solo	pH suspensão	Mo adicionado $\mu\text{g/g}$	Mo adsorvido $\mu\text{g/g}$	Mo adsorvido %
4	2,9	2000	1894	94,70
	3,4	2000	1952	97,60
	3,7	2000	1944	97,20
	4,1	2000	1869	93,45
	4,3	2000	1802	90,10
	4,9	2000	1387	69,35
	5,2	2000	1251	62,55
	5,4	2000	936	46,80
	6,0	2000	224	11,20
	7,2	2000	47	2,35
9	3,0	2500	2423	96,92
	3,5	2500	2438	97,52
	3,9	2500	2408	96,32
	4,0	2500	2375	95,00
	4,3	2500	2332	93,23
	4,6	2500	2195	87,80
	4,9	2500	2037	81,48
	5,3	2500	1568	62,72
	5,7	2500	673	26,92
	5,9	2500	379	15,16
	6,9	2500	115	4,60

QUADRO 4 - Adsorção de molibdato pelo solo 1.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido		
Adicionada	Em equilíbrio		µg/g	mmoles/100g	solo
10	0,37	3,96	193	0,20	
20	0,81*	3,96	384*	0,40	
30	1,41*	3,97	572*	0,60	
40	2,86*	3,95	743*	0,77	
50	6,79*	3,95	864*	0,90	
60	12,66*	3,94	945*	0,99	
70	17,98	3,93	1040	1,08	
80	25,33	3,93	1093	1,14	
90	34,13	3,90	1117	1,16	
100	41,46	3,89	1171	1,22	

\* Valores utilizados na equação da Langmuir.



QUADRO 5- Adsorção de molibdato pelo Solo 2.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		$\mu\text{g/g}$	mmoles/100g solo
10	0,18	4,07	196	0,20
20	0,40	4,07	392	0,41
30	0,77	4,08	585	0,61
15	1,14	4,07	777	0,81
50	1,50*	4,10	970*	1,01
60	2,53*	4,07	1149*	1,20
70	4,18*	4,08	1316*	1,37
80	7,71*	4,07	1446*	1,51
90	14,86*	4,07	1503	1,57
100	19,27	4,05	1615	1,68

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 6 - Adsorção de molibdato pelo solo 3.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		$\mu\text{g/g}$	nmols/100g solo
10	0,51	4,02	190	0,20
20	0,95	4,02	381	0,40
30	1,25	4,02	575	0,60
40	1,54*	4,00	769*	0,80
50	2,13*	4,00	957*	1,00
60	3,48*	3,98	1130*	1,18
70	6,23*	3,98	1275*	1,33
80	12,11*	3,96	1358*	1,42
90	17,98	3,95	1440	1,50
100	25,32	3,93	1494	1,56

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 7 - de molibdato pelo solo 4.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		µg/g	mmoles/100g solo
2	0,11	4,08	398	0,42
3	0,26	4,09	595	0,62
5	0,77	4,06	985	1,03
6	0,99*	4,06	1180*	1,23
7	1,36*	4,07	1373*	1,43
8	1,96*	4,07	1560*	1,63
9	3,74*	4,07	1725*	1,80
100	6,53*	4,06	1869*	1,95
125	20,56	4,04	2089	2,18

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 8 - Adsorção de molibdato pelo solo 5.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido		
Adicionada	Em equilíbrio		$\mu\text{g/g}$	mmoles/100g	solo
10	0,37	4,05	193	0,20	
20	0,66	4,05	387	0,40	
30	0,95	4,05	581	0,61	
40	1,25	4,04	775	0,81	
50	1,39	4,04	972	1,01	
60	1,65*	4,02	1167*	1,22	
70	2,38*	4,01	1352*	1,41	
80	4,95*	4,00	1501*	1,56	
90	9,17*	3,99	1617*	1,68	
100	14,35*	3,98	1714*	1,79	

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO Adsorção de molibdato pelo solo 6.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		$\mu\text{g/g}$	mmoles/100g solo
5	0,22	3,99	96	0,10
10	0,66	3,94	187	0,20
15	0,95	3,98	281	0,29
20	1,25*	3,93	375*	0,39
25	2,13*	3,99	457*	0,48
30	4,48*	3,93	510*	0,53
35	7,52*	3,95	550*	0,57
40	11,19*	3,93	576*	0,60
50	17,07	3,91	659	0,68
60	26,79	3,87	664	0,69

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 10 -

de molibdato pelo solo 7.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		µg/g	mmoles/100g solo
10	0,18	4,12	196	0,20
20	0,33	4,12	393	0,41
30	0,55	4,13	589	0,61
40	0,77	4,12	785	0,82
50	0,92	4,12	982	1,02
60	1,36*	4,12	1173*	1,22
70	2,02*	4,14	1360*	1,42
80	3,74*	4,13	1525*	1,59
90	6,83*	4,13	1663*	1,73
100	10,64*	4,13	1787*	1,86
125	23,83	4,11	2023	2,11

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 11 - Adsorção de molibdato pelo solo 8.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão em equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		$\mu\text{g/g}$	mmoles/100g solo
20	0,37*	4,04	393*	0,41
40	0,95*	4,02	781*	0,81
60	1,54*	4,03	1169*	1,22
80	3,85*	4,03	1523*	1,59
100	8,99*	4,05	1820*	1,90
125	14,13	3,98	2217	2,31

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.

QUADRO 12 - Adsorção de molibdato pelo solo 9.

ppm de Mo na solução		pH da suspensão cm equilíbrio	Mo adsorvido	
Adicionada	Em equilíbrio		mg/g	moles/100g solo
20	0,37	3,99	333	0,41
40	0,66	3,98	787	0,82
60	1,10*	3,97	1178*	1,23
80	1,54*	3,99	1569*	1,64
100	2,38*	4,00	1952*	2,04
125	6,23*	4,03	2375*	2,48
150	14,31*	4,02	2714*	2,83

\* Valores utilizados na equação de Langmuir.