

ADSORÇÃO DE BORO PELO SOLO: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DO pH¹

MARA CRISTINA PESSÔA DA CRUZ, ANA MIKKI NAKAMURA²
e MANOEL EVARISTO FERREIRA³

RESUMO - Realizou-se um ensaio de laboratório para se estudar o efeito da concentração de boro e do pH sobre a capacidade de adsorção desse nutriente pelo solo. Para tanto foi utilizado um Latossolo Vermelho-Escuro, textura média da região de Jaboticabal, coletado na camada de 0 cm a 20 cm. Foram estudados cinco níveis de boro, obtidos pela aplicação de 4 ml de soluções de ácido bórico contendo 15, 30, 45, 60 e 75 $\mu\text{g/ml}$ de boro a amostras de 10 ml de terra com valores pH (em CaCl_2 0,01 M) de 4,2; 4,6; 5,0; 5,2; e 5,6. Obteve-se aumento da quantidade de boro retido com a aplicação de soluções mais concentradas, exceção feita à adsorção com a aplicação de 45 $\mu\text{g/ml}$ que não diferiu daquela observada para a dose 60 $\mu\text{g/ml}$ de boro. O efeito do pH, considerando-se simultaneamente todas as doses, não levou a resultados conclusivos. Contudo, pode-se verificar, no estudo de interações (pH dentro de cada dose de boro), que houve efeito significativo, exceto para a dose de concentração mais elevada. Admitiu-se, no caso, que a ausência de efeito deveu-se a uma perda de sensibilidade do método de determinação frente à concentração estudada.

Termos para indexação: reação do solo, micronutriente, fixação.

BORON ADSORPTION BY SOIL: EFFECTS OF BORON CONCENTRATION AND SOIL pH

ABSTRACT - To study the influence of the soil pH and the boron content on its adsorption by soil, an experiment was carried out in laboratory conditions utilizing a Dark-Red Latosol, medial texture collected in Jaboticabal, SP, Brazil, at the first 20 cm layer. Five different boron levels in the soil were obtained by adding 4 ml of boric acid solution containing respectively 15, 30, 45, 60 and 75 $\mu\text{g/ml}$ of boron to 10 ml soil samples with the following pH (in 0.01 M CaCl_2) values: 4.2, 4.6, 5.0, 5.2 and 5.6. The results obtained showed an increasing of boron adsorption by soil with the increase of the boron added. Except between the dose of 45 and 60 $\mu\text{g/ml}$ of boron, in all other cases, the contents of the adsorbed boron were statistically different. Also, it could be seen an increasing boron adsorption with the increase of the soil pH at all boron levels, except at the higher dose. In this case, the absence of significant difference was attributed to the lower efficiency of the extraction method at high boron levels.

Index terms: soil reaction, micronutrient, fixation.

INTRODUÇÃO

A deficiência de boro em condições de campo está frequentemente associada aos solos alcalinos, tendo Berger & Truog (1946) estabelecido que a disponibilidade do mesmo aumenta de pH 4,7 a 6,7 e diminui na faixa que vai de 7,1 a 8,1.

Em qualquer circunstância, sempre que se adiciona boro ao solo, parte da quantidade aplicada permanece na solução e uma outra fração é adsorvida à fase sólida. Como as plantas só absorvem o boro dissolvido na solução do solo, a capacidade

do solo em adsorver esse nutriente adquire importância significativa tanto para a correção da deficiência quanto para a prevenção dos casos de toxidez.

Catani et al. (1971) admitiram que o boro dissolvido na solução do solo está na forma de ácido bórico e definiram a quantidade desse ácido extraída com água quente como boro solúvel ou disponível. A fração do boro que permanece presa à fase sólida, designaram de boro fixado, retido ou adsorvido.

Cinco mecanismos têm sido propostos para explicar a adsorção de boro: adsorção de íons borato; adsorção de ácido bórico; formação de complexos orgânicos; precipitação de boratos insolúveis com alumina e sílica; e entrada do boro nas grades cristalinas dos minerais de argila (Hatcher et al. 1967).

Além da concentração do boro em solução, a quantidade adsorvida desse nutriente é influencia-

¹ Aceito para publicação em 4 de novembro de 1986.

² Enga. - Agra., Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Fac. de Ciências Agrár. e Vet., UNESP, Rod. Carlos Tonanni, Km 5. CEP 14870 Jaboticabal, SP.

³ Eng. - Agr., Prof.-Adj. do Dep. de Solos e Adubos, Fac. de Ciências Agrár. e Vet. de Jaboticabal, SP.

da por fatores como o pH, a textura, a mineralogia das argilas e o teor de matéria orgânica.

Um aspecto importante a se considerar em estudos de adsorção é a grande afinidade existente entre o boro e os hidróxidos de ferro e de alumínio. Para um grupo de solos ácidos, em que se elevou o pH (em água) de $\pm 5,5$ a $\pm 7,7$, foi verificado aumento na quantidade de boro adsorvida, e esse aumento foi altamente correlacionado à quantidade de alumínio trocável que precipitou como $\text{Al}(\text{OH})_3$ em virtude da adição de CaCO_3 ($r = 0,98$). Esse efeito, no entanto, foi mais marcante para o $\text{Al}(\text{OH})_3$ recém-precipitado, ocorrendo, com o passar do tempo, menor adsorção. Os autores do trabalho, Hatcher et al. (1967), concluíram que os hidróxidos de alumínio são os maiores causadores da retenção de boro pelo solo. Sims & Bingham (1968a) também estudaram as interações que ocorrem entre o boro e os hidróxidos de Fe e Al. A retenção de boro foi maior sobre hidróxido de alumínio do que de ferro e, em ambos os casos, houve uma ampla dependência do pH. A máxima fixação de boro para o hidróxido de ferro ocorreu a pH 8,5 enquanto, para o hidróxido de alumínio, a pH 7,0. O aumento na retenção de boro com a elevação do pH foi atribuído a um aumento na quantidade de íons borato. A diminuição da retenção a valores pH acima de oito ou nove foi explicada pela provável competição entre íons borato e hidroxilas por locais de troca, por uma mudança de carga dos hidróxidos que passam a repelir os ânions borato e pela dissolução do material adsorvente. Ao comparar a capacidade de adsorção de boro por caulinita revestida ou não com ferro, Sims & Bingham (1968b) verificaram menor retenção na argila sem o revestimento. Esse resultado, conforme os autores, indicou que a caulinita contém componentes que apresentam maior afinidade pelo boro do que o ferro, caso do hidróxido de alumínio.

A concentração do boro em solução afeta a adsorção, esperando-se que o aumento da mesma provoque uma intensificação no citado fenômeno. A quantidade adsorvida, como já citado, também aumenta com a elevação do pH, embora os mecanismos que comandam o processo ainda permaneçam obscuros. Catani et al. (1971) confirmaram esses fatos e verificaram que a adsorção de boro

aumenta até pH 7,5 - 8,5, a partir do qual decresce. Os autores argumentaram que o ácido bórico é um ácido muito fraco, apresentando $\text{pK} = 9,23$ e assim, a concentração do anion H_2BO_3^- é muito baixa e dependente do pH. Aumentando o pH, até certo ponto, a percentagem de ionização aumenta e, conseqüentemente, ocorre maior adsorção.

Para os solos do Estado de Minas Gerais, pertencentes aos Grandes Grupos Latossolo Vermelho-Escuro e Latossolo Vermelho-Amarelo, a adsorção de boro obedeceu a uma função quadrática, verificando-se a máxima fixação a valores pH em torno de 7,0 - 7,1 (Ribeiro & Braga 1974). Ainda, foi verificado por Kluge & Beer (1979) que, com baixas concentrações de boro, a adsorção foi independente do pH dentro da faixa de variação de 4 a 6,5. No entanto, acima de pH 6,5 - 7,0 a adsorção de boro aumentou com a elevação do mesmo, com a adsorção máxima tendo ocorrido entre pH 8,0 - 9,0 e sendo de três a cinco vezes maior do que sob condições fracamente ácidas.

Apesar de os resultados existentes serem contraditórios, a aplicação ao solo de corretivos, que apresentam cálcio e/ou magnésio na sua composição, pode também provocar maior retenção do boro. Wolf (1940), ao corrigir o solo com hidróxidos de sódio, potássio, cálcio ou magnésio, observou redução mais drástica no teor de boro na planta e sintomas mais graves de deficiência nos tratamentos onde o pH do solo havia sido elevado de 5,9 para 7,7 com adição dos dois últimos corretivos citados. Por outro lado, Olson & Berger (1946) verificaram que a adsorção de boro não era influenciada pela adição de sais de cálcio, e que a elevação do pH sem adição de cálcio acarretava maior fixação. Em latossolos das ilhas do Hawai, Okazaki & Chao (1968) notaram aumento na fixação de boro com a elevação do pH de 4,0 a 9,0 e; nos casos onde a correção havia sido feita com hidróxido de cálcio foi verificada maior retenção do que nos tratamentos em que a mesma o foi com hidróxido de sódio.

Bingham et al. (1971) estudaram a fixação do boro em ampla variação de pH e em solos com altos conteúdos de hidróxidos de ferro e de alumínio, e verificaram um aumento na retenção a partir de pH 4,0, atingindo o máximo a pH 8,0 - 9,0.

O aumento na quantidade adsorvida entre pH 5,0 - 7,0 foi lento e essa característica foi atribuída à predominância da forma B(OH)₃ na solução. O grande aumento do boro retido entre pH 7,0 e 9,0 coincidiu, por sua vez, com a ocorrência da forma B(OH)₄⁻. Acima de pH 10,0 a fixação do boro caiu abruptamente.

Para solos brasileiros, ricos em caulinita e sesquióxidos de ferro e de alumínio, a adsorção de boro deve se constituir em fenômeno de significativa importância. No entanto, muito pouco tem sido feito para esclarecer qual a sua magnitude. Assim, estudou-se no presente trabalho o efeito do pH, dentro da faixa de variação mais comum para esses solos (± 4,0 a ± 6,0) e da quantidade do nutriente aplicada, sobre a quantidade de boro adsorvida.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do ensaio foi utilizado um Latossolo Vermelho-Escuro, textura média, da região de Jaboticabal. A terra utilizada foi colhida na camada de 0 cm - 20 cm de profundidade, seca a sombra e passada em peneira de 6 mm de abertura de malha.

Uma porção de 0,5 l de terra foi passada em peneira de 2 mm de abertura de malha e depois submetida à análise química, segundo metodologia de Raij & Quaggio (1983).

A caracterização química inicial da terra é a seguinte: pH CaCl₂ = 4,0, P resina = 3 µg/ml; MO = 0,81%; K, Ca e Mg em meq/100 ml de TFSA iguais a respectivamente 0,08, 0,39 e 0,11. A partir desses dados foram calculadas as quantidades de carbonato de cálcio p.a. e carbonato de magnésio p.a. (relação Ca:Mg de 4:1) suficientes para se obter cinco níveis de saturação em bases: 12%, 25%, 40%, 55% e 70%, os quais serão designados por zero, um, dois, três e quatro. De acordo com Quaggio & Raij, citados em Quaggio et al. (1982) solos com esses índices de saturação em base devem apresentar valores pH em CaCl₂ 0,01 M em torno de, respectivamente, 4,0, 4,3, 4,7, 5,1 e 5,5. Amostras de terra de 0,5 l foram misturadas com as respectivas quantidades de carbonatos de cálcio e de mag-

nésio. A mistura terra-carbonatos foi feita a seco e, depois de se ter obtido uma boa homogeneização, procedeu-se o umedecimento com a umidade elevada a 80% do poder de embebição através de adição de água desionizada. Obedeceu-se então a um período de incubação de quinze dias, ao término do qual as amostras de terra foram secas, transferidas para colunas de PVC, reumedecidas a 80% do poder de embebição e lavadas com quantidade de água desionizada equivalente a mais 1,5 vez o referido poder de embebição dos solos. Em seguida, as amostras foram secas, peneiradas e novamente submetidas à caracterização química (Tabela 1).

Porções de 10 ml de terra, em triplicata e correspondentes aos cinco níveis de saturação de base, foram transferidas para copos de plástico com tampa, adicionando-se a cada copo 4 ml de solução contendo zero ou quinze ou 30 ou 45 ou 60 ou 75 µg/ml de boro, de acordo com o tratamento em obediência a um delineamento experimental fatorial 5 x 5. Os copos plásticos foram fechados e as amostras submetidas a um período de incubação de 65 ± 5 horas. Ao final desse período foi extraído o boro disponível usando-se o método da água quente de Dible et al. (1954), modificado por Ferreira & Cruz (1985).

Nos tratamentos onde se empregou as soluções contendo quinze e 30 µg/ml de boro, a alíquota de 1 ml retirada para a determinação do teor de boro foi diluída em 5 ml de água desionizada e, para as demais concentrações de boro a diluição foi feita em 8 ml de água. Do extrato diluído foi então retirado 1 ml para o desenvolvimento da cor.

A quantidade de boro adsorvida em cada amostra foi calculada de acordo com a expressão:

$$\% \text{ B fixado} = 100 \cdot \frac{100 L_1}{L_2} \text{ onde,}$$

L₁ = quantidade de boro extraído (µg/ml)

L₂ = quantidade de boro adicionada (µg/ml)

Para a análise dos resultados obtidos os dados foram transformados em arc sen √%/100.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentadas as percentagens de boro fixado dentro de cada tratamento. Para melhor visualização dos resultados foi construí-

TABELA 1. Caracterização química após correção e lavagem das amostras de terra.

Nível	P resina µg/cm ³	MO (%)	pH CaCl ₂	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	H ⁺ + Al ⁺⁺⁺	S	T	V (%)
					meq/100 cm ³					
0	3	0,87	4,2	0,12	0,18	0,21	4,7	0,54	5,21	10
1	3	0,99	4,6	0,14	0,75	0,30	3,4	1,19	4,59	26
2	3	1,03	5,0	0,11	1,57	0,45	2,8	2,13	4,93	43
3	3	1,03	5,2	0,11	1,93	0,55	2,3	2,59	4,89	53
4	3	0,99	5,6	0,09	2,57	0,67	1,8	3,33	5,13	65

TABELA 2. Quantidade de boro adsorvido para as diferentes doses aplicadas e valores pH estudados (média de três repetições).

pH	4,2		4,6		5,0		5,2		5,6		F ¹
	(%)	arc sen $\sqrt{\%/100}$	(%)	arc sen $\sqrt{\%/100}$	(%)	arc sen $\sqrt{\%/100}$	(%)	arc sen $\sqrt{\%/100}$	(%)	arc sen $\sqrt{\%/100}$	
15	19,39	26,06	19,39	26,06	21,57	27,69	25,92	30,57	28,10	32,01	16,24**
30	28,10	32,01	32,03	34,45	28,10	32,01	32,03	34,45	32,03	34,45	3,97**
45	30,72	33,66	31,59	34,20	33,62	35,42	32,02	34,44	33,48	36,61	3,01*
60	32,79	34,92	33,55	35,38	33,00	35,06	35,29	36,45	37,58	37,83	3,33*
75	36,47	37,13	38,56	38,41	39,96	39,19	37,52	37,76	40,57	39,56	2,22ns
F ²	38,97**		46,86**		41,04**		16,47**		19,28**		

CV = 3,39%

DMS = 1,20

¹ Efeito do pH dentro de cada dose de boro.² Efeito das doses de boro dentro de cada valor pH.

* Significativo a 5% de probabilidade.

** Significativo a 1% de probabilidade.

ns - Não-significativo.

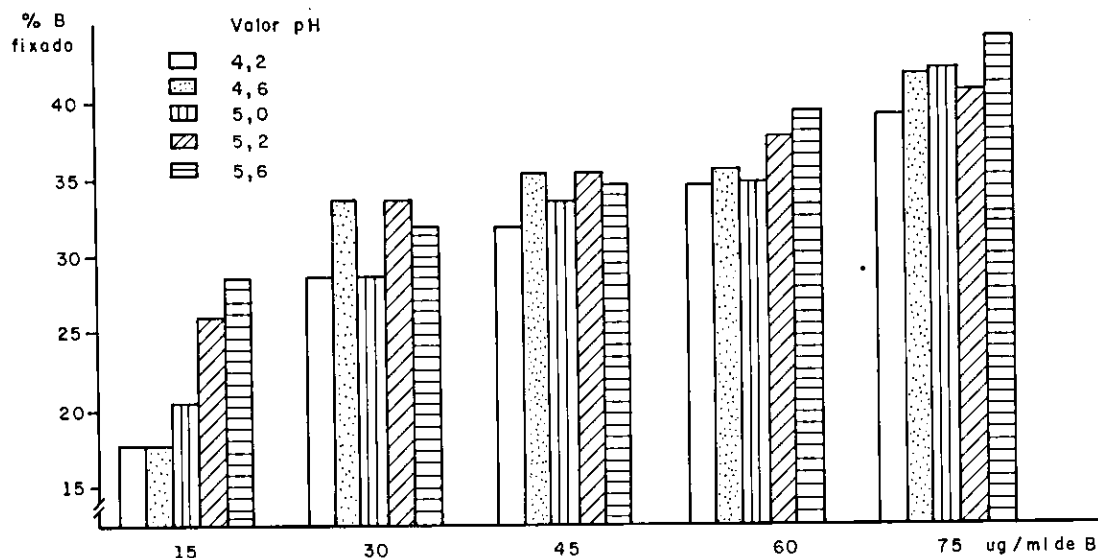


FIG. 1. Boro fixado, em percentagem, dentro de cada dose de boro aplicada e para cada valor pH.

da a Fig. 1 a partir daqueles valores. Pode-se observar, tanto pela análise da Tabela 2 quanto da Fig. 1, que a percentagem de boro adsorvido sofreu acréscimos na medida em que se aumentaram

as concentrações das soluções adicionadas ao solo. O pH, dentro de cada dose de boro, apresentou tendência de aumentar a quantidade de boro adsorvido com a sua elevação.

Através da análise estatística ficou constatado o efeito de doses aplicadas sobre a quantidade de boro adsorvido pelo solo. Exceção feita às doses 40 e 60 $\mu\text{g/ml}$ a percentagem de adsorção de boro diferiu significativamente para todas as demais doses, pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade. Esse aumento na quantidade adsorvida acompanhando a aplicação de doses crescentes de boro ao solo já havia sido verificado por Catani et al. (1971).

Também foi verificado efeito estatisticamente significativo de pH sobre a retenção do boro. Através do Teste de Tukey ficou constatado aumento significativo na quantidade de boro adsorvido quando o pH foi elevado de 4,2 a 5,2 e 5,6 e, ainda, para os casos nos quais o pH variou de 4,6 a 5,6; 5,0 a 5,6; e 5,2 a 5,6. Para os demais casos não foi verificada diferença significativa. A DMS para níveis de pH e doses de boro é a mesma e está apresentada na Tabela 2.

Alguns autores já observaram aumento na quantidade de boro adsorvido a medida que o valor pH do solo é elevado (Catani et al. 1971, Ribeiro & Braga 1974, Kluge & Beer 1979). Todos esses autores obtiveram adsorção máxima na faixa de reação alcalina pH variando de 7,5 a 9,0). Não foi objetivo desse trabalho estudar a adsorção em si, mas verificar o efeito do pH sobre a intensidade do fenômeno, dentro do intervalo de variação mais comum para solos brasileiros. De qualquer modo, de acordo com os resultados obtidos, deve-se esperar que a correção dos solos a pH (em água) 6,0, como é recomendada para um grande número de culturas, aumente a adsorção ou fixação do boro adicionado. Todavia esse fato não significa necessariamente redução na disponibilidade de boro para as plantas uma vez que a matéria orgânica é fonte deste nutriente, em muitos casos, a calagem estimula a sua mineralização.

Por outro lado, já foi bastante explorada a afinidade entre boro, ferro e alumínio (Sims & Bingham 1968a, b, Hatcher et al. 1967, Bingham et al. 1971). Como se sabe, os solos de regiões tropicais são extremamente ricos em sesquióxidos de ferro e de alumínio e caulinita, a qual, por sua vez, apresenta uma lâmina de alumina exposta. Desse modo, esses minerais poderiam ser admitidos como os principais responsáveis pela alta percentagem de

retenção de boro em solos dessas regiões. Cumpre ainda salientar que mesmo sobre esses minerais a adsorção é dependente do pH e a faixa de reação alcalina continua sendo a mais favorável.

Assim, apesar da reação dos solos tropicais não ser altamente favorável à adsorção de boro, essa pressuposta vantagem sobre os solos de zonas temperadas é praticamente anulada pela riqueza em sesquióxidos de ferro e de alumínio dos primeiros. Em climas temperados a constituição mineralógica dos solos é outra e os minerais citados ocorrem em proporções muito menores.

Ainda para análise dos resultados obtidos foram feitos estudos da interação entre doses de boro e níveis de pH. Dentro de cada um dos níveis de pH houve um aumento significativo da percentagem de boro fixado com a utilização de soluções mais concentradas. Por outro lado, o efeito mais marcante do pH ocorreu dentro da dose de 15 $\mu\text{g/ml}$, onde a percentagem de fixação foi elevada de 19,39 a 28,10 dentro da faixa de variação de pH estudada (4,2 a 5,6). Houve também efeito do pH sobre a quantidade adsorvida nas doses 30, 45 e 60 $\mu\text{g/ml}$, embora menos acentuado. Dentro da dose de 75 $\mu\text{g/ml}$ não foi observado efeito significativo do pH e, esse resultado talvez esteja associado a uma redução na sensibilidade do método de determinação para a alta concentração de boro analisada nesse caso. Os valores de F obtidos para ambos os casos também estão apresentados na Tabela 2.

CONCLUSÕES

1. A retenção do boro pelo solo é afetada pela quantidade do elemento que lhe é adicionado, sendo sempre maior quanto maior for a dose do elemento que é usado.
2. O pH do solo, embora não tenha propiciado resultados consistentes, tende a provocar, com sua elevação, um aumento na quantidade de boro adsorvido.

REFERÊNCIAS

- BERGER, K.C. & TRUOG, E. Boron availability in relation to soil reaction and organic matter content. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 10:113-6, 1946.
- BINGHAM, F.T.; PAGE, A.L.; COLEMAN, N.T.; FLACH, K. Boron adsorption characteristics of selected

- amorphous soils from Mexico and Hawaii. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:546-50, 1971.
- CATANI, R.A.; ALCARDE, J.C.; KROLL, F.M. A adsorção de boro pelo solo. *An. Esc. Sup. Agric. Luiz de Queiroz*, 28:189-98, 1971.
- DIBLE, W.T.; TRUOG, E.; BERGER, K.C. Boron determination in soils and plants; simplified curcumin procedure. *Anal. Chem.*, 26(2):418-21, 1954.
- FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P. Modificação no método de água em ebulição para extração de boro solúvel em solos. *R. Agric.*, Piracicaba, 60:173-84, 1985.
- HATCHER, J.T.; BOWER, C.A.; CLARCK, M. Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminum and surface area. *Soil Sci.*, 104:422-6, 1967.
- KLUGE, R. & BEER, K. The effect of pH on boron adsorption by aluminum hydroxide gel, clay minerals and soils. *Arch. Acker Pflanzbau Bodenkd.*, 23(5): 279-87, 1979.
- OKAZAKI, E. & CHAO, T.T. Boron adsorption and desorption by some Hawaiian soils. *Soil Sci.*, 105(4): 255-9, 1968.
- OLSON, R.V. & BERGER, K.C. Boron fixation as influenced by pH, organic matter content, and other factors. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 11:216-20, 1946.
- QUAGGIO, J.A.; DECHEN, A.R.; RAIJ, B. van. Efeitos da aplicação de calcário e gesso sobre a produção de amendoim e lixiviação de bases no solo. *R. bras. Ci. Solo*, 6(3):189-94, 1982.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, IAC, 1983. 31p. (Boletim técnico, 81)
- RIBEIRO, A.C. & BRAGA, J.M. Adsorção de boro pelo solo. *Experientiae*, 17(12):293-310, 1974.
- SIMS, J.R. & BINGHAM, F.T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials. II. Sesquioxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32(3): 364-9, 1968a.
- SIMS, J.R. & BINGHAM, F.T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soils materials. III. Iron and aluminum-coated layer silicates and soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32(3):369-73, 1968b.
- WOLF, B. Factors influencing availability of boron in soil and its distribution in plants. *Soil Sci.*, 50:209-17, 1940.