

# REAÇÕES DE EQUILÍBRIO SOLO-BORO<sup>1</sup>

MARCOS ANTONIO PAVAN<sup>2</sup> e ANTONIO ELIAS CORREA<sup>3</sup>

**RESUMO** - Foram avaliadas as características da adsorção de B por alguns solos agrícolas do Paraná. O equilíbrio entre os teores de B solúvel com o adsorvido pode ser descrito pela equação de Langmuir apenas para concentrações diluídas de B na solução (< 4 mg/l de B). Os solos estudados apresentaram variações na capacidade de adsorção em função das suas características físicas e químicas. A máxima capacidade de adsorção de B pelos solos foi pouco sensível em pH inferior a 6,5 e aumentou marcadamente na faixa de pH entre 6,5 a 8,0. A reacidificação do solo ao pH original causou aumentos nos teores de B-solúvel próximos aos valores iniciais, indicando a reversibilidade da reação de adsorção. Os valores da constante "b" derivada da equação de Langmuir aumentou com a elevação nos teores de argila e matéria orgânica dos solos.

Termos para indexação: micronutriente, adsorção, equação de Langmuir, calagem.

## SOIL-BORON EQUILIBRIUM REACTIONS

**ABSTRACT** - Boron adsorption characteristics of selected acid soils from Paraná State, Brazil, were evaluated. Equilibrium concentration between soluble B and adsorbed B is consistent with a mechanism described by the Langmuir equation, except that deviations occur at solution concentration greater than 4 mg/l of B. Soils showed variation in their B-adsorption capacity. The maximum B-adsorption capacity of soils was little sensible under pH less than 6.5 but increased markedly in pH between 6.5 to 8.0. Adsorbed boron in the alkaline pH range was released by reacidification to the original soil pH, indicating the reversibility of the fixation reaction. The constant "b" values derived from the Langmuir equation increased with increasing the clay and organic matter content of soils.

Index terms: micronutrient, adsorption, Langmuir equation, lime.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm sido intensificados os estudos sobre adsorção de íons pelos solos agrícolas, ante as influências que este mecanismo exerce sobre a reciclagem e disponibilidade de vários nutrientes para as plantas. Um exemplo clássico deste fenômeno ocorre com o íon boro (B), cujo teor solúvel (Bs) é controlado pelo adsorvido (Bad), e o equilíbrio entre ambas as formas determina o suprimento do nutriente para as raízes das plantas (Hatcher & Bower 1958).

Os estudos da dinâmica do B têm demonstrado a existência de um elevado número de mecanismos para explicar a sua adsorção pelo solo (Sims & Bingham 1968, Bingham et al. 1971, Griffin & Bura 1974, Evans & Sparks 1983). Em geral, estes autores documentaram que vários parâmetros físicos e químicos exercem influências marcantes na adsorção de B pelo solo.

Embora seja reconhecida a importância do B para a nutrição das plantas cultivadas, são relativamente escassos os trabalhos realizados sobre as reações de equilíbrio deste elemento nos solos do Brasil. Catani et al. (1971) demonstraram que a adsorção de B por alguns solos de São Paulo aumentou com a elevação do pH, apresentando um máximo na região alcalina. Ribeiro & Braga (1974) concluíram que o pH, os teores de Ca, a umidade e a idade do solo são os parâmetros mais importantes que controlam a adsorção de B por alguns latossolos de Minas Gerais. Os autores também demonstraram que não houve correlação entre adsorção de B com o tipo de argila, matéria orgânica e óxidos livres de Fe e Al.

Em função da importância do B na nutrição das plantas cultivadas, e das influências que o ambiente físico-químico exerce nas reações de equilíbrio solo-B, procurou-se, neste trabalho, avaliar as principais características da adsorção de B por alguns dos solos agrícolas do Paraná.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras da camada superficial (0 cm - 20 cm) de alguns solos agrícolas do Paraná com diferentes características físicas e químicas (Tabela 1). As

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 9 de março de 1987.

<sup>2</sup> Eng. - Agr., Ph.D., Fundação Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Caixa Postal 1331, CEP 86100 Londrina, PR.

<sup>3</sup> Acadêmico do curso de Química, Univ. Estadual de Londrina (UEL), estagiário da Área de Solos do IAPAR, bolsista do CNPq.

TABELA 1. Propriedades químicas e físicas dos solos.

| Número solo | pH (CaCl <sub>2</sub> ) | Cátions trocáveis (meq/100 ml) |       |      |      | H + Al (meq/100 ml) | CO (%) | P (ppm) | Textura (%) |       |       |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|-------|------|------|---------------------|--------|---------|-------------|-------|-------|
|             |                         | Al                             | Ca    | Mg   | K    |                     |        |         | Argila      | Silte | Areia |
| 1           | 4,4                     | 0,75                           | 0,90  | 0,16 | 0,07 | 3,70                | 0,40   | 2,7     | 17          | 22    | 61    |
| 2           | 3,9                     | 3,12                           | 0,50  | 0,20 | 0,17 | 20,10               | 4,00   | 1,2     | 74          | 10    | 16    |
| 3           | 4,0                     | 2,10                           | 0,75  | 0,29 | 0,07 | 7,90                | 1,00   | 1,8     | 33          | 21    | 46    |
| 4           | 4,4                     | 2,30                           | 4,82  | 3,08 | 0,47 | 14,33               | 2,66   | 7,1     | 57          | 16    | 27    |
| 5           | 5,5                     | —                              | 1,58  | 0,78 | 0,05 | 2,37                | 0,42   | 10,1    | 15          | 03    | 82    |
| 6           | 4,5                     | 1,65                           | 3,07  | 0,61 | 0,41 | 10,35               | 2,80   | 2,1     | 70          | 13    | 17    |
| 7           | 4,7                     | 0,60                           | 8,35  | 1,85 | 0,47 | 14,46               | 3,30   | 2,3     | 63          | 08    | 29    |
| 8           | 4,9                     | 0,28                           | 11,32 | 4,28 | 0,95 | 9,85                | 2,12   | 19,3    | 47          | 15    | 38    |

amostras de solo foram secadas ao ar e passadas através de uma peneira com malha de 2 mm de diâmetro. A seguir, foram retiradas subamostras de solo, de 500 g cada uma; foi adicionado CaCO<sub>3</sub> em doses necessárias para neutralizar 0%, 25%, 50%, 100% e 200% da acidez extraída com Ca(OAc)<sub>2</sub> 1N (pH 7,0) (H + Al); essas doses foram incubadas por um período de 90 dias, com a umidade mantida próxima a 90% da capacidade de campo. Após este período, foram iniciados os estudos da adsorção de B pelos solos apresentando cinco níveis diferentes de pH ajustados com CaCO<sub>3</sub>. Procedeu-se, a seguir, a uma lavagem dos solos com água destilada, para eliminar os excessos dos sais de cálcio.

As soluções de trabalho contendo 0, 0,5, 1, 2, 4, 8 e 16 mg/l de B foram preparadas a partir de uma solução-estoque de 100 mg/l de B(0,572 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/1000 ml de água destilada). As soluções foram preparadas em frascos de plástico.

Os estudos de adsorção consistiram dos seguintes procedimentos: 1. Transferiu-se solo (4 g) para tubos de polipropileno (50 ml), com tara conhecida; 2. foram adicionados 20 ml/tubo de cada uma das soluções de trabalho; 3. agitou-se a mistura por dez minutos a cada duas horas, por um período de 20 horas, a 25°C; 4. procedeu-se à leitura do pH de equilíbrio; 5. realizou-se a centrifugação a 2.500 rpm e filtração, e 6. determinaram-se os teores de Bs na solução filtrada (solução de equilíbrio), pelo método colorimétrico com azometina-H (Basson et al. 1969).

A quantidade de B adsorvido pelo solo, apresentando diferentes valores de pH, foi obtida pela diferença entre o adicionado com o determinado na solução de equilíbrio, segundo o procedimento descrito por Hatcher & Bower (1958).

Foi também avaliada a reversibilidade da reação de adsorção do B em pH alcalino, através da reacidificação do solo com uma solução diluída de HCl até atingir um valor próximo ao pH original, e subsequente determinação do Bs.

A isoterma de adsorção proposta por Langmuir (1918) foi utilizada para descrever a adsorção de B pelos solos, sendo representada pela seguinte forma linear:

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

sendo:

c = concentração de B na solução de equilíbrio (mg/l)

x/m = quantidade de B adsorvido por unidade de massa (mg/kg)

b = máxima capacidade de adsorção (mg/kg)

k = afinidade de adsorção

As constantes da equação de Langmuir "b" e "k" foram calculadas pelas seguintes formas, respectivamente: l/declive da reta e declive/interseção da reta. Ambas as formas foram obtidas na relação gráfica entre x/m e c.

Todos os tratamentos e determinações analíticas foram realizados com três repetições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas Fig. 1, 2, 3 e 4 para os solos 2, 5, 6 e 8 demonstraram que a equação de Langmuir descreveu uma relação linear apenas para concentrações baixas de B na solução (< 4 mg/l de B). Para soluções contendo concentrações de B superiores a 4 mg/l, ocorreram desvios em relação ao previsto pela equação linear de Langmuir, sugerindo que esta equação não pode ser utilizada com precisão para descrever o equilíbrio entre Bs e Bad para altas concentrações de B. As representações gráficas para os demais solos (1, 3, 4 e 7) não foram apresentadas porque mostraram as mesmas tendências. Os desvios da equação de Langmuir (linhas pontilhadas nas Fig. 1, 2, 3 e 4) indicaram a existência de outras reações, além de uma única camada de adsorção molecular sugerida por Langmuir (1918). Os desvios na equação de

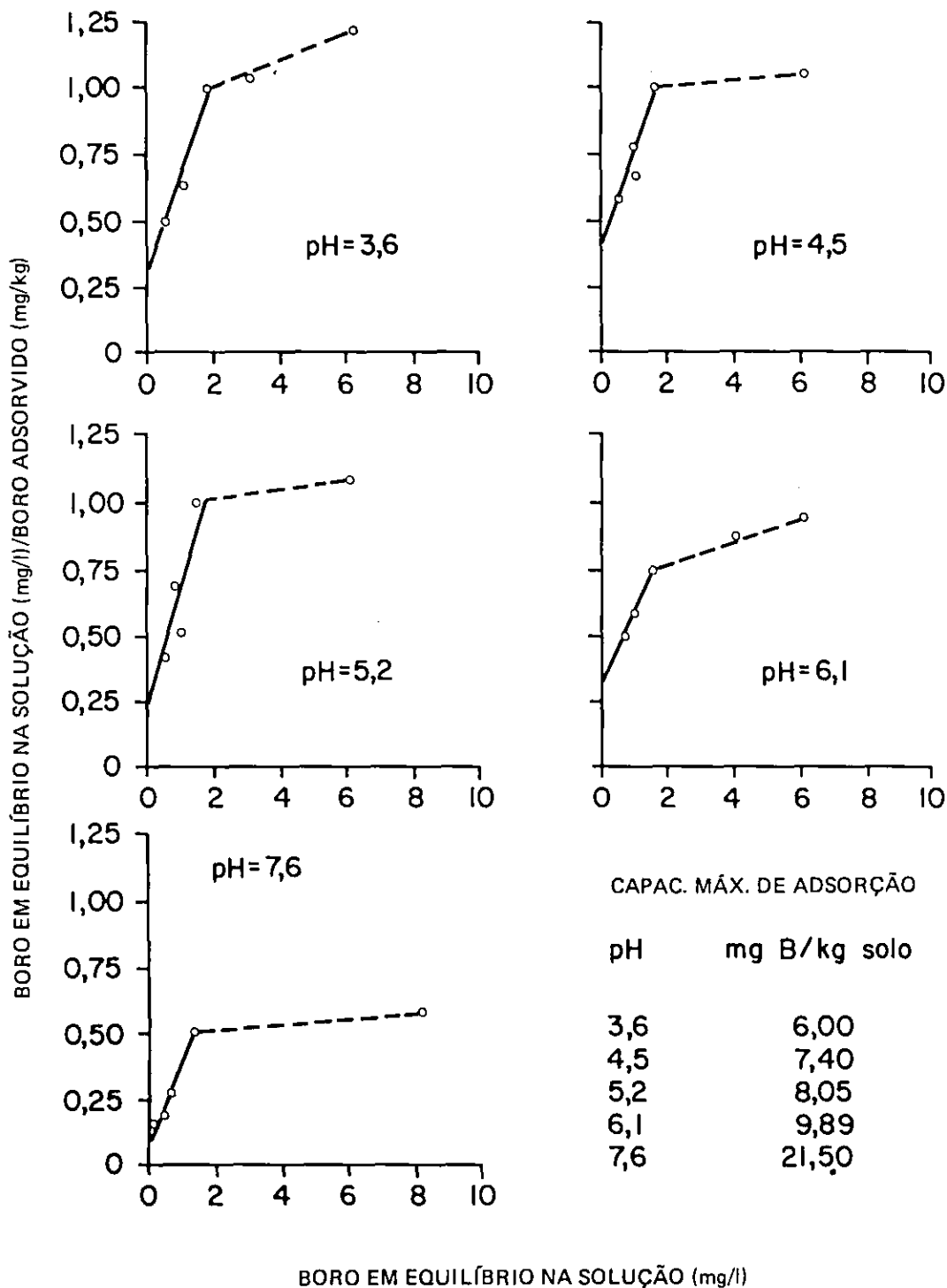


FIG. 1. Isoterma de adsorção de Langmuir para o solo 2 em diferentes pH. As linhas pontilhadas indicam desvios da reta.

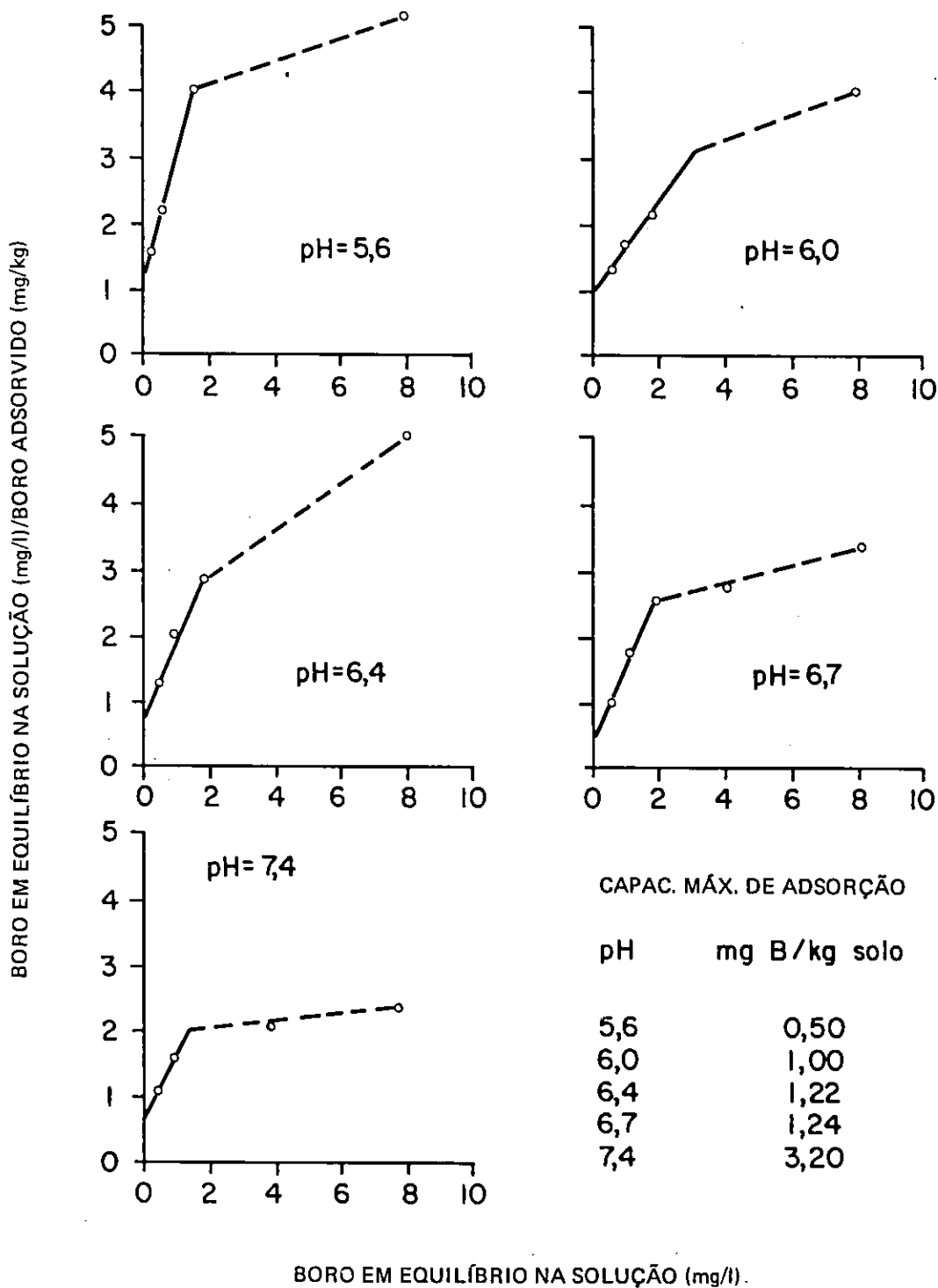


FIG. 2. Isoterma de adsorção de Langmuir para o solo 5 em diferentes pH. As linhas pontilhadas indicam desvios da reta.

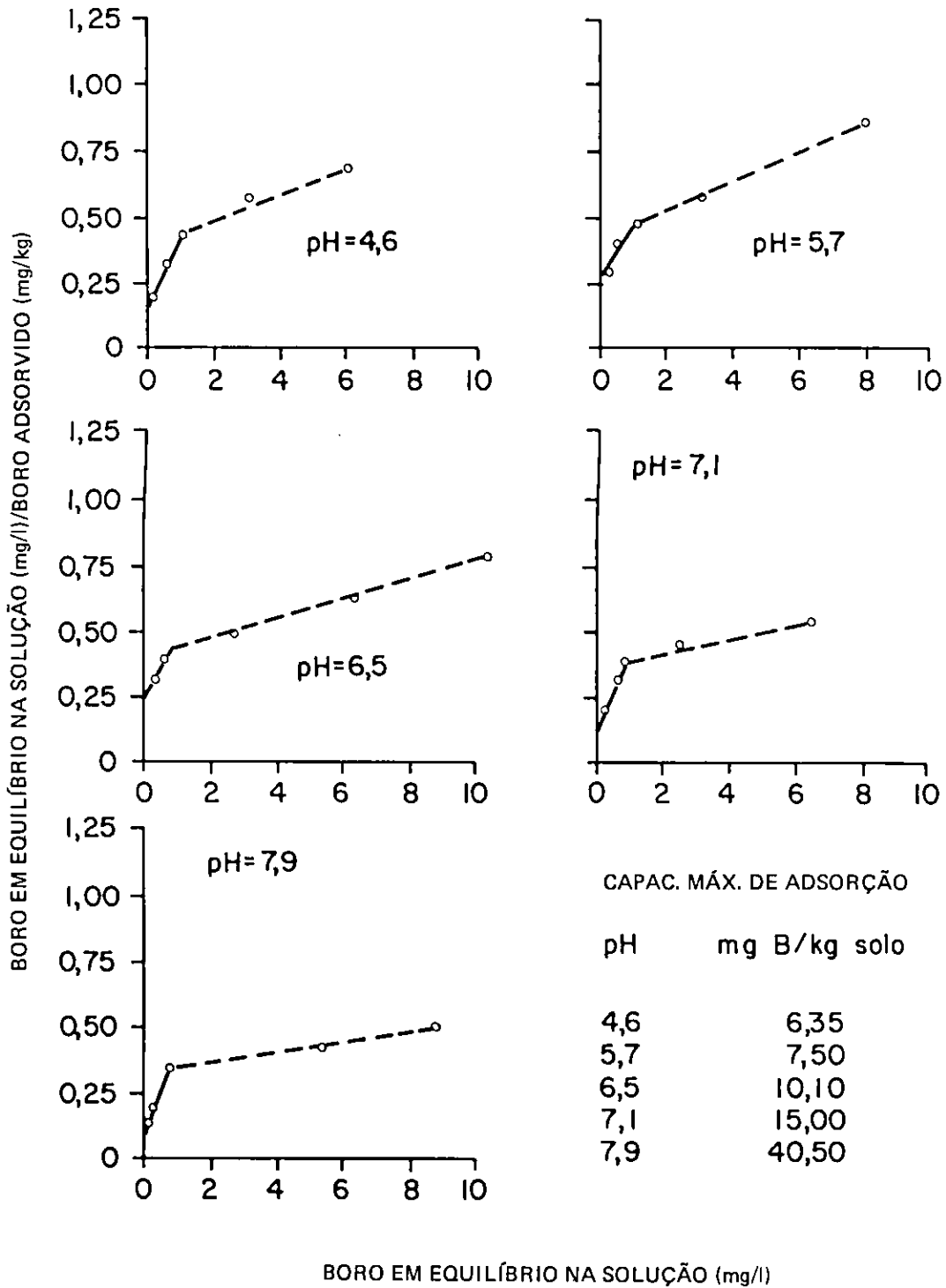


FIG. 3. Isoterma de adsorção de Langmuir para o solo 6 em diferentes pH. As linhas pontilhadas indicam desvios da reta.

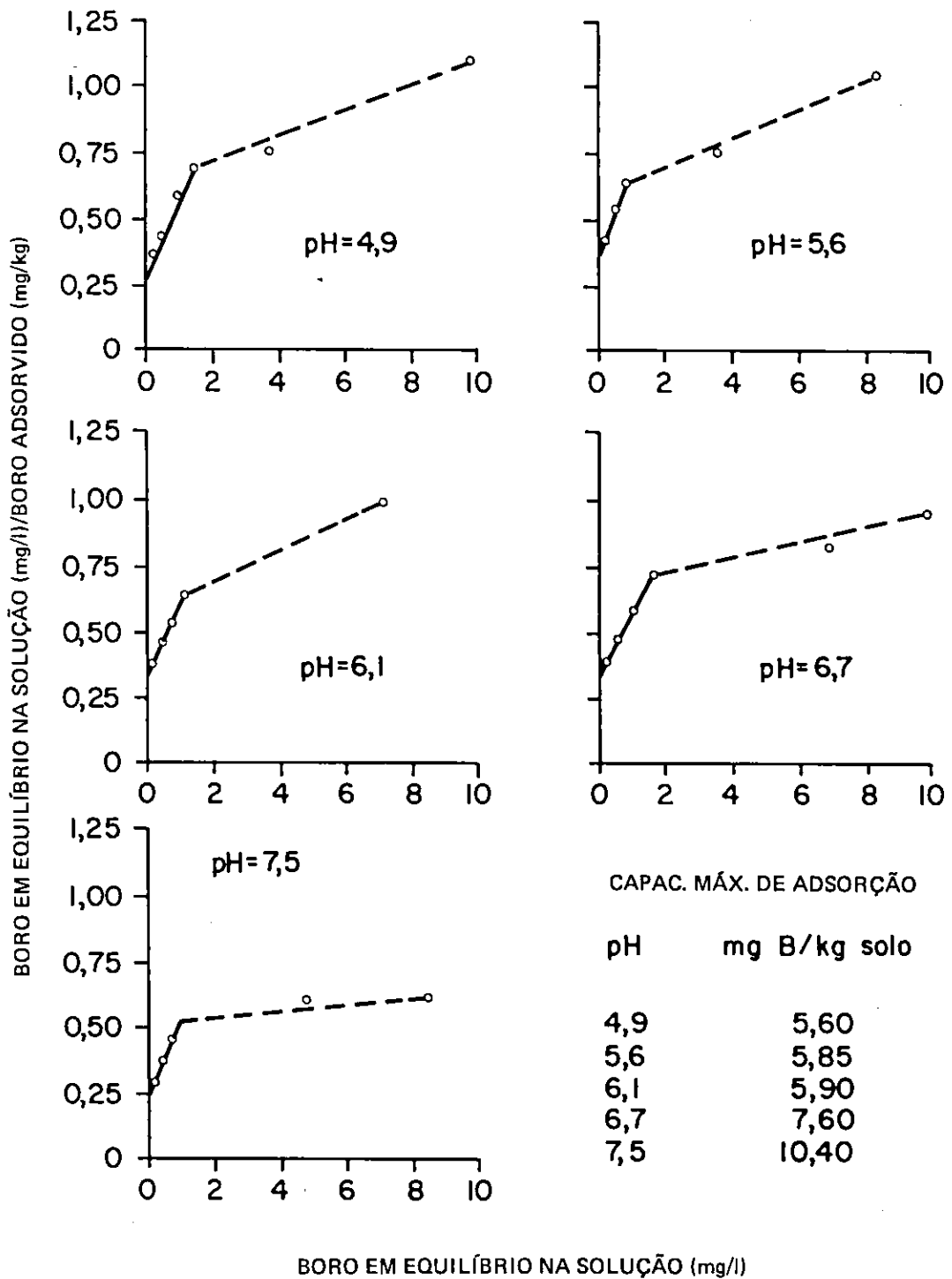


FIG. 4. Isotherma de adsorção de Langmuir para o solo 8 em diferentes pH. As linhas pontilhadas indicam desvios da reta.

Langmuir para altas concentrações de B foram também observados por Biggar & Fireman (1960) e Hingston (1964).

Os valores da constante "b" derivada da equação de Langmuir (Fig. 1, 2, 3 e 4 solos 2, 5, 6 e 8 e Tabela 2 solos 1, 3, 4 e 7) mostraram que a máxima capacidade de adsorção de B aumentou com a elevação do pH ajustado com  $\text{CaCO}_3$ . A cinética da reação de adsorção de B pelo solo apresentou duas características distintas: 1. Pequeno incremento nos valores de "b" com a elevação do pH original a níveis inferiores a 6,5, e 2. expressivo aumento no valor de "b" em pH entre 6,5 a 8,0. O aumento da adsorção de B com a elevação do pH pode ser devido principalmente aos efeitos do pH no aumento do número de sítios trocáveis na superfície da argila e na distribuição relativa entre as formas iônicas de B presentes na solução do solo. Todos os solos utilizados no estudo adsorveram menores quantidades de B em  $\text{pH} < 6,5$ , provavelmente por causa do menor número de sítios de adsorção e pela maior proporção de ácido bórico molecular  $[\text{B}(\text{OH})_3]$  em relação ao íon borato  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$  nesta faixa de pH (Hingston 1964), indicando menor afinidade da argila pelo íon  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Por outro lado, a maior elevação na capacidade de adsorção na faixa de pH entre 6,5 a 8,0 pode ser explicada pelo aumento do número de sítios de adsorção e pela maior proporção do íon borato em

relação ao ácido bórico molecular. A maior afinidade de adsorção do solo pelo íon  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , com a elevação do pH entre 6,5 a 8,0, é uma hipótese fortalecida principalmente em face do marcado aumento observado nos valores de "b" nesta faixa de pH. Considerando que as raízes das plantas absorvem Bs da solução do solo, estes resultados indicam que a relação entre Bs =  $B_{ad}$  é dependente da reação do solo, sendo que a concentração de Bs diminui abruptamente em  $\text{pH} > 6,5$ .

Do ponto de vista prático, estes resultados sugerem que a calagem realizada em solos ácidos para elevar o pH a 6,0 - 6,5 pode causar deficiências de B apenas nos solos com teores iniciais deste nutriente próximos às concentrações limitantes à nutrição das plantas. A pequena adsorção de B em  $\text{pH} < 6,5$  reforça as observações de Correa et al. (1985), segundo as quais o B-solúvel em água ou o extraído com uma solução diluída de HCl (HCl 0,05N) são os melhores indicadores da disponibilidade de B para o cafeeiro em solos apresentando caolinita, gibsitita e óxidos e hidróxidos de ferro como minerais de argila dominantes, e com pH entre 4,0 a 6,5.

A reacidificação dos solos tratados com  $\text{CaCO}_3$  ao pH original causou aumentos nos teores de Bs a valores próximos aos determinados inicialmente na solução de equilíbrio (Tabela 3). Por exemplo, para o solo 8, que continha originalmente uma concentração de  $B_{so}$  de 0,15 ppm (sem adição de B) e 3,29 ppm com adição de uma solução de ácido bórico (4 ppm de B), após calagem para pH 7,5, ocorreram reduções nas concentrações de Bs para 0,06 e 1,82 ppm, respectivamente. A reacidificação do solo ao pH original ( $\text{pH}_r$ ) causou aumentos nos teores de Bs próximos aos valores determinados no  $\text{pH}_0$ : 0,16 ppm e 3,33 ppm de B, respectivamente. O fato observado de que os teores de Bs que foram fixados graças ao aumento do pH com  $\text{CaCO}_3$  foram novamente solubilizados pela reacidificação do meio indica que a adsorção de B por solos altamente intemperizados, como os utilizados no presente estudo, é uma reação química rápida e reversível ( $B_{ad} \rightleftharpoons B_s$ ).

Outra observação importante foi o aumento na máxima capacidade de adsorção de B em solos contendo elevados teores de argila e matéria orgânica, e vice-versa. Este resultado não concorda com

TABELA 2. Capacidade máxima de adsorção de B pelos solos em função do pH.

| Solo 1 |                 | Solo 3 |                 |
|--------|-----------------|--------|-----------------|
| pH     | mg $B_{ad}$ /kg | pH     | mg $B_{ad}$ /kg |
| 4,4    | 0,35            | 3,9    | 1,29            |
| 4,7    | 0,76            | 4,2    | 1,31            |
| 5,4    | 1,00            | 4,8    | 1,50            |
| 6,7    | 1,60            | 6,7    | 2,46            |
| 7,6    | 4,50            | 7,7    | 4,28            |

| Solo 4 |                 | Solo 7 |                 |
|--------|-----------------|--------|-----------------|
| pH     | mg $B_{ad}$ /kg | pH     | mg $B_{ad}$ /kg |
| 4,4    | 3,1             | 4,7    | 9,63            |
| 4,9    | 6,0             | 5,2    | 13,25           |
| 5,4    | 8,9             | 6,0    | 17,33           |
| 6,3    | 15,0            | 6,6    | 31,66           |
| 7,4    | 20,0            | 7,5    | 41,00           |

TABELA 3. Concentrações de Bs na solução de equilíbrio no pH original (pHo), pH ajustado com CaCO<sub>3</sub> a valores próximos a 7,5 (pHa) e após reacidificação do solo (pHr).

| Avaliações          | Número do solo |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                     | 1              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| pHo                 | 4,4            | 3,9  | 3,90 | 4,4  | 5,6  | 4,6  | 4,7  | 4,9  |
| Bs 0* no pHo (ppm)  | 0,15           | 0,06 | 0,20 | 0,07 | 0,22 | 0,10 | 0,10 | 0,15 |
| Bs 4** no pHo (ppm) | 3,98           | 2,89 | 4,00 | 3,25 | 3,96 | 3,03 | 2,88 | 3,29 |
| pHa                 | 7,6            | 7,6  | 7,7  | 7,4  | 7,4  | 7,1  | 7,5  | 7,5  |
| Bso no pHa (ppm)    | 0,05           | 1,43 | 0,08 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,06 |
| Bs4 no pHa (ppm)    | 2,62           | 4,0  | 2,46 | 1,86 | 3,73 | 0,82 | 0,68 | 1,82 |
| pHr                 | 4,5            | 4,0  | 4,1  | 4,3  | 5,5  | 4,5  | 4,5  | 4,8  |
| Bs no pHr (ppm)     | 0,16           | 0,05 | 0,18 | 0,09 | 0,20 | 0,12 | 0,14 | 0,16 |
| Bs4 no pHr (ppm)    | 4,00           | 2,96 | 4,05 | 3,30 | 4,00 | 3,10 | 2,90 | 3,33 |

\* Bso = boro na solução de equilíbrio sem adição de ácido bórico.

\*\* Bs4 = boro na solução de equilíbrio após adição da solução de ácido bórico contendo 4 ppm de B.

o publicado por Ribeiro & Braga (1974). A existência de uma alta correlação entre os valores de "b" da equação de Langmuir com a área superficial do solo (Hatcher et al. 1967 e Hingston 1964) pode explicar os resultados observados no presente estudo: maior capacidade de B em solos argilosos. Especificamente com relação à matéria orgânica, também seria esperado um aumento na adsorção, porque o húmus apresenta grande afinidade pelo íon B (Parks & White 1952). Assim, os teores de argila e matéria orgânica do solo podem influenciar na concentração de Bs e, conseqüentemente, a sua disponibilidade para as plantas e lixiviação no perfil do solo.

#### CONCLUSÕES

1. A adsorção de B pelo solo foi consistente com o mecanismo descrito pela equação de Langmuir, exceto os desvios que ocorreram em soluções contendo concentrações de B superiores a 4 µg/ml.

2. A adsorção de B pelo solo foi mínima em pH inferior a 6,5, e aumentou consideravelmente na faixa de pH entre 6,5 a 8,0.

3. O B adsorvido pela elevação do pH com CaCO<sub>3</sub> foi novamente liberado na solução pela reacidificação do solo.

4. A textura e o teor de matéria orgânica do

solo são parâmetros importantes para avaliar a disponibilidade de B na solução.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida ao acadêmico Antonio Elias Correa.

#### REFERÊNCIAS

- BASSON, N.D.; BOHMER, R.G.; STANTON, D.A. An automated procedure for the determination of boron in plant tissue. *Analyst*, London, 94:1135-41, 1969.
- BIGGAR, J.W. & FIREMAN, M. Boron adsorption and release by soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 24:115-20, 1960.
- BINGHAM, F.T.; PAGE, A.L.; COLEMAN, N.T.; FLACH, K. Boron adsorption characteristics of selected amorphous soils from Mexico and Hawaii. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 35:546-50, 1971.
- CATANI, R.A.; ALCARDE, J.C.; KROL, F.M. A adsorção de boro pelo solo. *An. Esc. Sup. Agric. Luiz de Queiroz*, 28:189-98, 1971.
- CORREA, A.E.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. Aplicação de boro no solo e respostas do cafeeiro. *Pesq. agropec. bras.*, 20(2):177-81, 1985.
- EVANS, C.M. & SPARKS, D.L. On the chemistry and mineralogy of boron in pure and mixed systems; a review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 14:827-46, 1983.



- GRIFFIN, R.A. & BURAU, R.G. Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil. *Proc. Soil. Sci. Soc. Am.*, 38:892-7, 1974.
- HATCHER, J.T. & BOWER, C.A. Equilibrium and dynamics of boron adsorption by soils. *Soil Sci.*, 85: 319-23, 1958.
- HATCHER, J.T.; BOWER, C.A.; CLARK, M. Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy-aluminum and surface area. *Soil Sci.*, 104:422-6, 1967.
- HINGSTON, F.J. Reactions between boron and clays. *Aust. J. Soil Res.*, 2:83-95, 1964.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361-402, 1918.
- PARKS, W.C. & WHITE, J.L. Boron retention by clay and humus systems saturated with various cations. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 16:293-300, 1952.
- RIBEIRO, A.C. & BRAGA, J.M. Adsorção de boro pelo solo. *Experientiae*, 17:293-310, 1974.
- SIMS, J.R. & BINGHAM, F.T. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials. III. Iron and aluminum coated layer silicates and soil materials. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 32:369-73, 1968.