

A ADSORÇÃO DE BORO PELO SOLO *

R. A. CATANI **
J. C. ALCARDE **
F. M. KROLL ***

Amostras de solos procedentes dos horizontes B₂ e B₃ da Série Guamium (Latosólico Vermelho Escuro-orto) e do horizonte Ap da Série Godinhos (Podzólico Vermelho-Amarelo, var. Piracicaba) do Município de Piracicaba, foram tratadas com carbonato de cálcio a fim de se obter uma variação relativamente ampla do pH.

Avaliou-se a capacidade de retenção ou adsorção de boro das amostras de solos, mediante a agitação de dois gramas de material com 5 ml de soluções padrão contendo quantidades crescentes de boro. Após um repouso durante 16 horas, procedeu-se à determinação do teor de boro da solução de equilíbrio. Calculou-se a quantidade de boro adsorvida por diferença entre a originalmente existente e a determinada na solução de equilíbrio após a agitação e repouso.

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

A equação de Freundlich, na sua forma linear, traduziu de um modo adequado a dependência da quantidade de boro adsorvida ($\log \frac{x}{m}$) da concentração de boro da solução de equilíbrio ($\log c$) e do pH do solo.

INTRODUÇÃO

O boro pode ocorrer no solo na forma de numerosos e complexos compostos inorgânicos e orgânicos. Os borossilicatos, que são os minerais primários mais importantes, libertam o boro que passa a integrar diversos compostos do material originário e do próprio solo. Os vegetais absorvem o boro do solo e incluem o citado elemento em muitos compostos orgânicos. Finalmente, os restos vegetais sofrendo decomposição no solo, libertam o boro das moléculas orgânicas.

Uma elevada porcentagem do boro, proveniente da decomposição dos minerais primários e da matéria orgânica, apresenta-se no

* Entregue para publicação em 3-12-1971.

** Departamento de Química da ESALQ.

*** Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

**** Agradecimentos ao Depto. de Matemática e Estatística da ESALQ pelos cálculos no computador.

solo na forma de ácido bórico. Uma fração do ácido bórico do solo, que pode ser extraída com água em ebulição, recebe denominação de "boro solúvel". Outra fração do boro, que permanece ligada à fase sólida do solo, é denominada "adsorvida", "fixada" ou "retida" (HATCHER & BOWER 1958; SINGH, 1964; OKAZAKI & CHAO, 1968).

Quando se adiciona ácido bórico ao solo, a tendência do mencionado composto é de apresentar uma distribuição similar a do boro nativo do solo, isto é, uma parte solúvel em água em ebulição e outra parte permanece "adsorvida" ou "fixada" (HATCHER & BOWER, 1958, SINGH, 1964; HATCHER, BOWER & CLARK 1967; SIMS & BINGHAM, 1967; OKAZAKI & CHAO, 1968; SIMS & BINGHAM, 1968 a; 1968 b).

Admite-se que há um equilíbrio entre a concentração de boro solúvel em água e a adsorvida. A quantidade de boro que um solo pode adsorver depende de vários fatores, como concentração da solução de equilíbrio, textura do solo, tempo de contato da solução com o solo, pH do sistema solo-solução, composição química do solo e outros.

Serão apresentados os resultados obtidos referentes à variação da quantidade de boro adsorvida por algumas amostras de solos do Município de Piracicaba, em função da concentração de boro da solução de equilíbrio e do pH do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Os solos utilizados no presente trabalho são do Município de Piracicaba. A descrição genérica das amostras é a seguinte (RANZANI, FREIRE & KINJO, 1966).

Grande Grupo	Série	Horizonte	Classe Textural
Latosólico Vermelho-Escuro-orto	Guamium	B ₂	Argila
Latosólio Vermelho-Escuro-orto	Guamium	B ₃	Argila
Podzólico Vermelho-Amarelo var. Piracicaba	Godinhos	Ap	Barro limoso

De cada um dos horizontes dos solos descritos, foram retiradas 5 amostras de 100 gramas que, depois de preparadas, foram tratadas com 0, 100, 200, 300 e 400 mg de carbonato de cálcio p.a., durante um tempo conveniente, fornecendo um total de 15 amostras, cujas características químicas acham-se descritas nos quadros 1 e 2.

QUADRO 1 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes B₂ e B₃, da série Guamium, pertencendo ao Grande Grupo Latosólico Vermelho-Escuro-orto.

Amostra n.º	Horizonte	pH*	%C	Ca ²⁺ **	Mg ²⁺ **	Al ³⁺ **	H ⁺ ***
1	B ₂	4,70	0,98	1,19	0,41	0,95	6,48
2	B ₂	5,35	—	3,74	0,39	tr	5,40
3	B ₂	6,00	—	5,23	0,44	tr	4,21
4	B ₂	6,45	—	6,84	0,38	tr	2,71
5	B ₂	7,00	—	8,14	0,24	tr	1,73
6	B ₃	4,85	0,73	0,68	0,32	1,06	6,79
7	B ₃	5,45	—	3,18	0,23	tr	5,49
8	B ₃	6,00	—	4,91	0,23	tr	4,16
9	B ₃	6,50	—	6,62	0,14	tr	2,61
10	B ₃	7,05	—	7,76	0,15	tr	1,54

* Em suspensão aquosa 1:2,5.

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

*** Em extrato obtido com solução normal de acetato de cálcio, pH = 7,00 (CATANI & ALONSO, 1969).

Os dados dos quadros 1 e 2 esclarecem que as amostras de solos de um mesmo horizonte, resultantes do tratamento com carbonato de cálcio, apresentam uma variação relativamente ampla no pH, no teor de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis e no hidrogênio extraído com solução normal de acetato de cálcio pH = 7,0.

QUADRO 2 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes Ap da série Godinhos, pertencente ao Grande Grupo Podzólico Vermelho-Amarelo vr. Piracicaba.

Amostra n.º	Horizonte	pH*	%C	Ca ²⁺ **	Mg ²⁺ **	Al ³⁺ **	H ⁺ ***
11	Ap	4,20	0,94	1,40	0,68	3,23	7,07
12	Ap	4,75	—	3,60	0,67	1,36	5,59
13	Ap	5,25	—	5,97	0,88	0,20	3,55
14	Ap	6,00	—	7,62	0,79	tr	2,79
15	Ap	6,70	—	9,35	0,80	tr	1,24

* Em suspensão aquosa 1:2,5.

** Em extrato obtido com solução normal de KCl.

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

Reativos

Solução "estoque" de boro — Transferir 0,5717 g de ácido bórico p. a. seco, para um balão volumétrico de 1 litro. Dissolver em 600-700 ml de água destilada, completar o volume e agitar. Esta solução contém 100 microgramas de boro por mililitro.

Soluções padrões de boro — Transferir 5 — 10 — 20 — 40 e 80 ml da solução estoque para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com água destilada. As soluções resultantes contém, respectivamente, 5 — 10 — 20 — 40 e 80 microgramas de boro por mililitro.

Solução de ácido oxálico - curcumina — Transferir 5,000 gramas de ácido oxálico e 0,040 grama de curcumina para balão volumétrico de 100 ml, contendo 50-60 ml de álcool etílico a 95%, preparado a partir de diluição do álcool absoluto. Esperar dissolver e completar o volume com o mesmo álcool diluído.

Procedimento

1 — Transferir 2,000 g de terra preparada para tubos de centrifuga de 15 ml, numerados de 1 a 5.

2 — Adicionar 5 ml de água destilada ao tubo n.º 1 (prova em branco) e 5 ml das soluções padrões contendo 5 — 10 — 20 e 40 microgramas de boro por mililitro aos tubos ns.º 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

3 — Agitar manual ou mecanicamente durante 2 a 3 minutos ou até colocar todo o material sólido em suspensão e deixar em repouso durante 20 — 21 horas.

4 — Agitar novamente e centrifugar a 3.000 rpm, até o líquido sobrenadante tornar-se límpido.

5 — Transferir 2 ml do líquido sobrenadante do tubo n.º 2 para balão volumétrico de 10 ml e completar o volume com água destilada; transferir 1 ml de cada um dos tubos ns.º 3, 4 e 5 para balões volumétricos de 10, 25 e 50 ml, respectivamente; completar o volume com água destilada e agitar todos os balões.

6 — Transferir 1 ml do tubo n.º 1 (prova em branco) e 1 ml de cada um dos balões volumétricos para 5 copos de plástico (nalgem) numerados de 1 a 5, respectivamente.

7 — Adicionar 4 ml do reativo contendo ácido oxálico curcumina e deixar secar em banho-maria a 70°C (a temperatura do líquido contido no copo permanece de 52 a 58°C; ROSSETO, 1966; CATANI, ALCARDE & KROLL, 1970), e depois de seco conservar no banho por mais 15 minutos.

8 — Retirar os copos do banho-maria, deixar esfriar, adicionar 25 ml de álcool etílico a 95% (preparado por diluição de álcool absoluto) e homogeneizar até solubilização completa do material sólido.

9 — Transferir as soluções para tubos do colorímetro Klett Summerson e fazer a leitura, usando filtro n.º 54.

10 — Calcular o número de microgramas de boro nos 25 ml da solução alcoólica através de uma curva padrão já estabelecida (CATANI, ALCARDE & KROLL, 1970).

11 — Calcular o número de microgramas de boro existente nos 5 ml da solução de equilíbrio após o contato com o solo.

12 — Calcular o número de microgramas de boro adsorvido pelo solo, por diferença entre o número existente nos 5 ml da solução de equilíbrio antes e após o contato com o solo.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos constam dos quadros ns.º 4, 5 e 6.

QUADRO 4 — Variação da adsorção de boro pelo horizonte B₂, da série Guadium do Grande Grupo Latosólico — Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de boro da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração de solução de equilíbrio	pH = 4,70 pH = 5,35 pH = 6,00 pH = 6,45 pH = 7,00				
	ppm de boro adsorvido				
ug B/ml					
5,0	2,3	3,0	3,5	4,7	4,9
10,0	5,3	5,9	7,3	8,5	8,9
20,0	7,3	6,6	8,3	12,3	15,0
40,00	12,0	13,6	15,2	21,4	28,0
80,00	14,4	19,2	22,4	24,0	28,8

QUADRO 5 — Variação da adsorção do boro pelo horizonte B₃, da série Guadium do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de boro da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração de solução de equilíbrio	pH = 4,85 pH = 5,45 pH = 6,00 pH = 6,50 pH = 7,05				
	ppm de boro adsorvido				
ug B/ml					
5,0	0,7	1,7	3,5	4,4	5,1
10,0	3,9	4,5	5,3	5,7	6,7
20,0	4,4	6,5	7,5	11,5	13,0
40,00	6,4	9,6	16,0	21,6	24,0
80,00	7,2	10,4	17,8	22,8	25,8

QUADRO 6 — Variação da adsorção de boro pelo horizonte Ap da série Godinhos do Grande Grupo Podzólico — Vermelho Amarelo, variação Piracicaba, em função da concentração de boro da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração de solução de equilíbrio	pH = 4,20	pH = 4,75	pH = 5,25	pH = 6,00	pH = 6,70
	ppm de boro adsorvido				
ug B/ml					
5,0	tr	tr	tr	tr	tr
10,0	1,2	1,5	1,7	3,4	3,8
20,00	2,1	2,8	3,2	3,9	4,5
40,00	4,0	4,8	5,8	8,8	9,1
80,00	6,4	8,0	9,6	16,0	18,4

Os dados dos quadros ns.º 4, 5 e 6 esclarecem que a quantidade de boro adsorvida por grama de solo (ppm de boro adsorvido) cresce com a concentração de boro da solução de equilíbrio e com o pH do solo. É conveniente considerar em primeiro lugar a variação da quantidade de boro adsorvida (micrograma de B por grama de solo ou ppm de boro adsorvido) em função da variação da concentração em boro da solução de equilíbrio, conservando-se o pH constante.

Os dados obtidos relativos ao aumento da quantidade em microgramas de boro (x) adsorvida por grama (m), de solo, em função da concentração (c), em microgramas de boro por ml da solução de equilíbrio, foram apreciados de acordo com as equações de adsorção de Langmuir e de Freundlich (WEISER, 1949; GLASSTONE & LEWIS, 1960).

A equação de Langmuir, em sua forma linear, tem sido empregada por muitos autores (HATCHER & BOWER, 1958; SINGH 1964; OKAZAKI & CHAO, 1968) no estudo da adsorção de boro pelo solo, conforme mostra a expressão 1, onde c é a concentração de boro da solução de equilíbrio (microgramas de B/ml); x/m , quantidade de boro (x), em microgramas adsorvida por grama (m) de solo; K constante; e b quantidade máxima de boro que seria adsorvida.

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{Kb} + \frac{c}{b} \quad (1)$$

Colocando-se no eixo das abcissas os valores de c e no eixo das ordenadas os valores respectivos de $\frac{c}{\frac{x}{m}}$, obtém-se em geral, relações lineares. Procedendo-se da maneira citada para os dados do pre-

sente trabalho, foram obtidas 15 equações de regressão ($\frac{c}{\frac{x}{m}}$ em função de c). Das 15 equações de regressão, em 8 o valor do coeficiente regressão r apresentou-se como significativo ao nível de 1% (ou menor) de probabilidade. Em 4 equações, o valor de r foi significativo a um nível de probabilidade entre 1 e 5% ; e em 3 equações, o valor de r pode ser considerado não significativo, isto é, o seu valor não foi significativo mesmo ao nível de 10% .

A equação de Freundlich, em sua forma linear, tem sido empregada para o estudo da adsorção de ânions pelo solo (REISENAUER TABIKH & STOUT, 1962; CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1970), conforme mostra a expressão 2:

$$\log \frac{x}{m} = n \log c + \log K \quad (2)$$

onde x , m e c tem o mesmo significado que na expressão 1 e n e K são constantes. Colocando-se no eixo das abcissas o valor de $\log c$ (concentração de boro da solução de equilíbrio) e no eixo das ordenadas os valores respectivos de $\log \frac{x}{m}$, obtém-se relações lineares.

Procedendo-se desse modo, para os dados dos quadros ns.º 4, 5 e 6, foram obtidas 15 equações de regressão ($\log \frac{x}{m}$ em função de $\log c$). Das 15 equações, em 14 o valor do coeficiente de regressão r apresentou-se como significativo ao nível de 1% (ou menor), de probabilidade. Uma equação apresentou um valor para r significativo ao nível maior de 2% e menor que 5% de probabilidade.

Ve-se portanto, que os dados obtidos parecem indicar que a adsorção de boro, na forma de ácido bórico, pelas amostras de solos estudadas, adaptam-se de um modo mais adequado à expressão linear da equação de Freundlich do que à expressão linear de Langmuir. Isso, quando a variação da adsorção foi estudada em função de variação da concentração da solução de equilíbrio a pH constante do solo.

Utilizando-se a expressão linear da equação de Freundlich, os dados obtidos relativos à variação da adsorção de boro, em função da variação do pH, conservando-se constante a concentração de boro da solução de equilíbrio, permitiram estabelecer outras 14 equações de regressão (14 e não 15 porque a primeira linha de dados do quadro 6 apresentou apenas traços de boro adsorvido). Das 14 equações de

regressão ($\log \frac{x}{m}$ em função do pH da amostra), em 12 o valor de r apresentou-se como significativo ao nível de 1% (ou menor), em 1 equação, r foi significativo ao nível compreendido entre 1 e 2% de probabilidade e em 1 equação, entre 2 e 5% de probabilidade.

É interessante observar que ao contrário do que ocorre com outros ânions, como fosfato, molibdato e sulfato, a adsorção de boro pelo solo cresce com o valor do pH, conservando-se constante a concentração da solução de equilíbrio. Aliás, este fato já havia sido constatado por outros autores (SIMS & BINGHAM 1968a, b), que tem evidenciado o aumento da retenção de boro pelo solo até um certo valor, do pH (7,5 a 8,5) e em seguida, (pH 8,0 — 8,5) um decréscimo na adsorção.

A explicação do citado fenômeno, isto é, do aumento da adsorção ou retenção de boro com elevação do pH (dentro de certos limites) e posterior decréscimo da adsorção de boro, é difícil e deve ter diversas causas interdependentes. Assim, o ácido bórico é um ácido muito fraco ($K_{ac} = 6 \times 10^{-10}$ ou $pK_{ac} = 9,23$) de maneira que a concentração do ânion $H_2BO_3^-$ é normalmente muito baixa e depen-

dente do pH. Elevando-se o pH, o valor da relação $H_2BO_3^-/H_3B$ cresce, isto é, a % de ionização do ácido bórico aumenta, favorecendo uma adsorção maior pelo solo. Por outro lado, aumentando o pH do solo, há uma tendência em diminuir as cargas positivas dos componentes coloidais do solo, e com isso poderia haver um decréscimo na retenção do boro na forma de ânion $H_2BO_3^-$. Outros fenômenos podem ocorrer, com a intensificação das reações entre o ânion borato ou o próprio ácido bórico, com diversos tipos de óxidos hidratados de alumínio e de ferro, que ocorrem nos solos, originando compostos insolúveis de boro.

CONCLUSÕES

a) A adsorção de boro pelas amostras de solos estudados cresceu com o aumento da concentração do mencionado elemento na solução de equilíbrio, conservando-se constante o pH do solo.

b) A adsorção de boro pelas amostras de solos estudados decresceu com o aumento do pH do solo, conservando-se constante a concentração de B da solução de equilíbrio.

c) Os dados obtidos se adaptaram de um modo mais adequado à equação de adsorção exponencial de Freundlich, quando comparada

com a equação de Langmuir, mostrando uma relação linear entre o logaritmo da quantidade de boro adsorvido por unidade de massa de solo ($\log \frac{x}{m}$) e o logaritmo da concentração de boro da solução do equilíbrio ($\log c$). O coeficiente de regressão r , das equações de regressão estabelecidas, apresentou valores significativos.

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

SUMMARY

ADSORPTION OF BORON BY SOILS.

The adsorption of boron (from boric acid) by fifteen soil samples increased with the equilibrium aqueous phase boron concentration at constant soil pH and increased also, with the soil pH, at constant boron concentration of the equilibrium solution.

The data obtained showed to fit to the linear form of the Freundlich adsorption equation and the relationship between $\log \frac{x}{m}$ and $\log c$ and or pH was linear.

LITERATURA CITADA

- CATANI, R. A. & ALONSO, O. 1969 — Avaliação de exigência de calcário do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26:141-155.
- CATANI, R. A., ALCARDE, J. C. & KROLL, F. M. 1970. Extração e determinação do boro solúvel do solo. No prelo dos Anais da E. S. A. Luiz de Queiroz, vol. 27(1970).
- CATANI, R. A., ALCARDE, J. C. & FURLANI, P. R. 1970. A adsorção de molibdênio pelo solo. No prelo dos Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz", vol. 27 (1970).
- GLASSTONE, S. & LEWIS, D. 1960 — Elements of Physical Chemistry 2.^a Edição. D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton 758 pp.
- HATCHER, J. T. & BOWER, C. A. 1958 — Equilibria and dynamics of boron adsorption by soils. Soil Sci. 85:319-323.

- HATCHER, J.T., BOWER, C.A. & CLARK, M., 1967 — Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminum and surface area. *Soil Sci.* 104:422-426.
- OKAZAKI, E. & CHAO, T.T., 1968 — Boron adsorption and desorption by some Hawaiian soils. *Soil Sci.* 105:255-259.
- RANZANI, G., FREIRE, O. & KINJO, T. 1966. Carta de Solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos. ESALQ. USP. Piracicaba (Mimeografado) 85 pp.
- REISENAUER, H. M., TABIKH, A. A. & STOUT, P. R. 1962 — Molybdenum reactions with soils and the hydrous oxides of iron, aluminum and titanium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc* 26:23-27.
- ROSSETO, A.J., 1966 — A determinação colorimétrica do boro pelo método de curmina. Relatório n.º 3 apresentado à FAPESP. 4 pp (datilografado).
- SIMS, J.R. & BINGHAM, F.T., 1967 — Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: I. Layer silicates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31:728-732.
- SIMS, J.R. & BINGHAM, F.T. 1968 a — Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: II. Sesquioxides. *Soil Soc. Amer. Proc.* 32:364-368.
- SIMS, J.R. & BINGHAM F.T. 1968 b — Retention of boron by layer silicates sesquioxides and soil materials: III. Iron and aluminum — coated layer silicates and soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32:369-373.
- SINGH, S.S., 1964 — Boron adsorption equilibrium in soils. *Soil Sci.* 98:383-387.
- WEISER, H.B., 1949 — A Textbook of Colloid Chemistry, 2.^a Edição. J. Wiley & Sons Inc. New York. 444 pp.
- ZUNIGA, A.A.T. & CATANI, R.A. 1967 — Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl. *Anais da E.S.A. Luiz de Queiroz* 24:289-313.