

MODIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO DE BORO EM SOLOS

MODIFICATION OF PROCEDURE FOR EXTRACTION OF BORON IN SOILS

César Reis*, Efraim Lázaro Reis e Claudinei Alves da Silva

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa
CEP: 36.570.000 – Viçosa - MG. Brasil
e-mail: cesar@ufv.br

RESUMO

Extração com água quente é o procedimento mais frequentemente usado na etapa inicial da determinação do boro disponível em solos. Por outro lado é um procedimento difícil de padronizar, consome tempo e a rotina usada é tediosa. Um procedimento de extração alternativo foi desenvolvido, consistindo na extração de boro com uma solução de sulfato de alumínio a 5 mmol L⁻¹. O boro foi determinado através do método da azometina-H, que é o método espectrofotométrico mais comumente utilizado para determinação de boro. Boas correlações foram encontradas entre a extração de boro de um solo brasileiro com água quente e com solução de sulfato de alumínio.

Palavras-Chave: boro, extração, azometina-H.

ABSTRACT

Extraction with hot water is the most widely used procedure on initial step for the determination of boron available in soils. However it is a procedure difficult to standardize, time consuming and tedious for routine usage. An alternative extraction procedure was developed, consisting in the extraction of boron with a 5 mmol L⁻¹ solution of aluminum sulfate. Boron was determined by azomethine-H method is perhaps the most commonly used spectrophotometric method of boron determination. Good correlations were found between extraction of boron by boiling water under reflux and the extraction with solution of aluminum sulfate for a Brazilian soil.

Keywords: boron; extraction; azomethine-H.

1 - INTRODUÇÃO

O boro é um não metal que ocorre, principalmente como um oxianion, em minerais silicatados. A fonte primária de boro, na maioria dos solos bem drenados é a turmalina, um borossilicato contendo de 3 a 4 % de boro, que se encontra em solos formados a partir de rochas ácidas e sedimentos metamórficos [1]. A substituição do silício pelo boro na coordenação tetraédrica de alguns minerais seria uma possível explicação para o fato de quantidade apreciável do boro nas rochas estar disseminada nos minerais silicatados, tornando-se disponível às plantas somente depois de longos períodos de intemperismo [2].

É um elemento essencial para as plantas, sua deficiência pode resultar em redução do crescimento, perda de rendimento, e até a morte da planta. Por outro lado o excesso deste elemento é tóxico às plantas e animais, seus sintomas levam desde a necrose de alguns órgãos até a morte da planta inteira dependendo da extensão e do grau de toxicidade. A tendência do boro em acumular no tecido animal e vegetal constitui um perigo potencial à saúde daqueles que consomem alimentos e água com um alto teor de boro [3,4]. Grande parte do boro do solo está complexada à matéria orgânica, fazendo parte de compostos originados durante o crescimento da planta, sendo que esta matéria orgânica quando decomposta pelos

microrganismos, libera boro para a solução do solo, onde parte é novamente absorvida pelas plantas, parte é perdida pela lixiviação e uma porção relativamente menor pode ser retida pelas argilas por adsorção, limitando sua concentração na solução do solo [5,6].

A quantidade total de boro nos solos, disponível para as plantas, é variável, mas geralmente se situa a nível de traços, conseqüentemente, várias técnicas de extração têm sido desenvolvidas para a determinação dessa espécie.

O método de extração de boro em solos, que utiliza água quente sob refluxo é o mais empregado para avaliar tanto a disponibilidade quanto a toxicidade desse elemento em solos [7]. Este método tem sofrido várias modificações ao longo dos anos, na maioria dos casos para minimizar o problema da dispersão da argila que pode causar espalhamento de luz na etapa da determinação espectrofotométrica. Muitos pesquisadores introduziram pequenas quantidades de cloreto de cálcio [8, 9], cloreto de bário [10], ou substituíram a água por soluções diluídas de cloreto de cálcio [10-14] e de cloreto de bário [15] no procedimento de extração, com o objetivo de causar a floculação do material da fração argila e proporcionar uma melhor sedimentação por centrifugação.

Substâncias orgânicas dissolvidas, causam coloração castanha amarelada ao extrato, e é o maior problema quando se usa o método da azometina-H na dosagem de boro no solo, pois pode causar interferência significativa

durante a leitura espectrofotométrica do complexo amarelo da azometina-H com o boro.

No procedimento proposto por Berger e Truog [7] as amostras são aquecidas sob refluxo o que torna o método trabalhoso para os laboratórios de rotina, além da dificuldade de controlar com precisão o tempo de aquecimento e de resfriamento da suspensão solo-solução e também o uso do carvão ativo, necessário para remover a coloração amarela do extrato, que pode adsorver parte do boro.

Acrescente-se também a necessidade de vidraria livre de boro as quais são de difícil obtenção e de alto custo e o baixo rendimento associado à quantidade de amostra que pode ser analisada diariamente.

Devido à baixa concentração de boro encontrada nas amostras de água, solos e material vegetal, determinações fotométricas são geralmente utilizadas. O método espectrofotométrico para microdeterminação de boro com azometina-H (Figura 1) tem grande aceitação por ser menos trabalhoso, não exigir o uso de ácidos concentrados, ser mais preciso e sensível e, principalmente, não ter interferência da maioria dos íons presentes em concentrações normalmente encontradas em extratos de solos [9, 11, 16]. A determinação é baseada na formação de um quelato do borato com a azometina-H e leitura espectrofotométrica em λ_{max} igual a 420 nm [17-21].

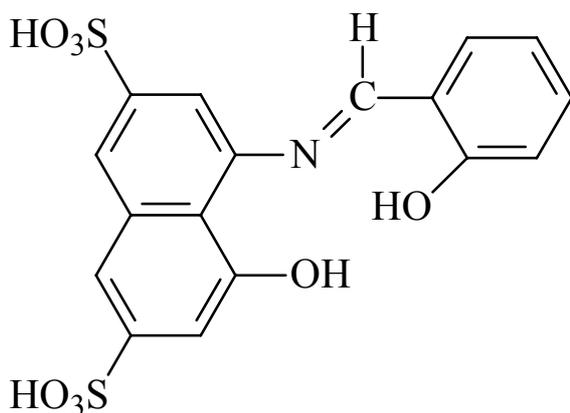


Figura 1. Fórmula estrutural da azometina-H.

Com o objetivo de buscar melhores condições de extração o método citado [7] foi modificado, utilizando uma solução 5 mmol L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ como mais uma alternativa de extrator para o boro e substituindo-se o aquecimento em refluxo por dispersão ultrassônica.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Solução extratora I (CaCl₂ 5 mmol L⁻¹), Solução extratora II (BaCl₂ 5 mmol L⁻¹), Solução extratora III (Al₂(SO₄)₃ 5 mmol L⁻¹).

Solução tampão pH ~ 5: 250 g de acetato de amônio (CH₃COONH₄) e 15 g de etilenodiamino-tetraacetato dibásico de sódio (Na₂H₂EDTA) foram dissolvidos, em um béquer, com 400 mL de água deionizada. Em seguida

foram adicionados a esta solução 100 mL de ácido acético glacial.

Solução de azometina-H 4,5 g L⁻¹: Dissolveu-se 0,45 g de azometina-H (Figura 1) em exatamente 100 mL de solução de ácido ascórbico 1% m/v. Este reagente deve ser preparado semanalmente e armazenado em refrigerador.

Solução padrão estoque de ácido bórico (100 µg mL⁻¹ em boro), preparado a partir de H₃BO₃ Merck.

Soluções padrões diluídas (20 µg mL⁻¹ em boro): Preparadas em CaCl₂ 5 mmol L⁻¹, em BaCl₂ 5 mmol L⁻¹ e em Al₂(SO₄)₃ 5 mmol L⁻¹ a partir da solução padrão estoque de ácido bórico. Soluções padrão de trabalho: Transferiram-se alíquotas de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mL das soluções padrões diluídas para balões volumétricos de 100 mL e os volumes foram completados com solução de CaCl₂ 5 mmol L⁻¹, ou BaCl₂ 5 mmol L⁻¹ ou Al₂(SO₄)₃ 5 mmol L⁻¹. Isto resultou em uma série de padrões com concentrações de boro de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 µg mL⁻¹.

2.2. Equipamentos

As pesagens foram feitas, com precisão de 0,1 mg, em balança analítica Shimadzu, modelo LIBOR AEX – 200B. O aquecimento sob refluxo foi feito utilizando manta aquecedora e balão de destilação acoplado com condensador vertical. As medidas espectrofotométricas foram feitas em espectrofotômetro UV-VIS Hitachi, modelo U2000, com celas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. A dispersão das amostras foi feita em um banho de ultra-som Thornton, modelo E7. As medidas de pH foram feitas em potenciômetro MS, modelo MPA210, equipado com eletrodos combinados de vidro e de referência de Ag/AgCl.

2.3. Extração de boro em solo

Em balão de fundo redondo adicionaram-se 20 mL de solução extratora de boro e 10 g de amostra de solo peneirada a 2 mm. Usando sistema de refluxo, aqueceu-se a suspensão até a ebulição durante 5 min. O condensador foi retirado e, com a solução ainda quente, filtrou-se a suspensão em papel de filtro Whatman 42, recolhendo o filtrado em frascos de polipropileno. Quando o extrato se apresentou amarelo foi necessário tratamento com carvão ativado e nova filtração foi feita.

2.4. Determinação do boro

Pipetaram-se alíquotas de 4 mL de extrato de solo em tubos de ensaio, adicionou-se 1,0 mL da solução tampão e 1 mL de solução de azometina-H em cada tubo. As misturas foram deixadas para reagirem por 30 min em ambiente fechado ao abrigo da luz, e posteriormente mediram-se as absorvâncias no comprimento de onda de 420 nm. Foi preparada uma curva analítica usando as soluções padrões de trabalho, de maneira idêntica ao feito com os extratos de solo.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas utilizadas na determinação de boro, com o método espectrofotométrico da azometina-H, após extrações com os agentes extratores CaCl_2 , BaCl_2 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, são mostradas na Figura 2.

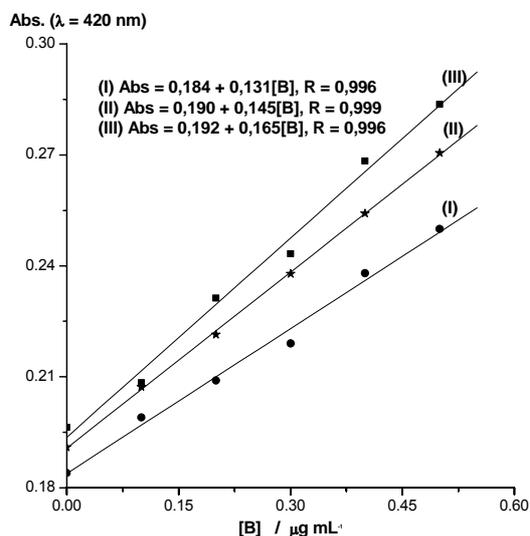


Figura 2. Curvas analíticas para determinação de boro com azometina-H na presença dos agentes extratores: (I) CaCl_2 , 5 mmol L^{-1} (II) BaCl_2 , 5 mmol L^{-1} e (III) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} .

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos nas extrações de boro de um latossolo vermelho escuro utilizando CaCl_2 , 5 mmol L^{-1} , BaCl_2 , 5 mmol L^{-1} e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} como soluções extratoras sob refluxo, com a determinação do boro pelo método da azometina-H [18,20].

Tabela 1. Resultados das extrações de boro de um latossolo vermelho escuro pelos extratores CaCl_2 , 5 mmol L^{-1} , BaCl_2 , 5 mmol L^{-1} e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} , sob refluxo, feitas com cinco repetições.

Extrator	Concentração de boro no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Média
	1	2	3	4	5	
CaCl_2	0,432	0,432	0,502	0,462	0,432	$0,452 \pm 0,031$
BaCl_2	0,486	0,456	0,442	0,456	0,470	$0,462 \pm 0,017$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,420	0,432	0,420	0,432	0,432	$0,427 \pm 0,007$

Os resultados das determinações mostraram que os extratores CaCl_2 , 5 mmol L^{-1} , BaCl_2 , 5 mmol L^{-1} e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} atuam com o mesmo poder de extração, pois não há diferença entre as médias pelo teste t de Student a $\alpha = 0,05$. Esta característica torna possível a utilização da solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} para avaliar o teor de boro disponível nos solos.

De acordo com a Figura 2 pode-se observar um pequeno aumento no sinal de absorvância na determinação do boro pelo método da azometina-H, utilizando-se $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como extrator, em relação ao extrator CaCl_2 . Além de aumentar o sinal de absorvância, o extrator

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi mais eficiente na eliminação ou pelo menos na redução da cor do filtrado, o que torna o método menos trabalhoso não havendo a necessidade da utilização de carvão ativo.

Na tentativa de simplificar o método para torná-lo mais viável para laboratórios de rotina, o sistema de aquecimento sob refluxo foi substituído pelo banho de ultra-som, no processo de extração, sonicando-se a mistura durante o tempo de 10 min.

O método tornou-se menos trabalhoso com a eliminação da etapa de montagem do sistema de refluxo. A amostra, como no método oficial, foi seca ao ar e passou por peneira de 2 mm, então se utilizou uma parte do solo para três partes do extrator que nesse caso foi a solução de sulfato de alumínio. O motivo de se utilizar três partes do extrator está no fato de se buscar uma melhor versatilidade do ultra-som na mistura solo/solução.

Os resultados obtidos com o extrator $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} (Tabela 2) são estatisticamente iguais, pelo teste t de Student, àqueles obtidos da extração utilizando aquecimento sob refluxo (Tabela 1), o que mostra a viabilidade da modificação da metodologia. Testes efetuados, com esta metodologia modificada, mostraram que os extratores cloreto de bário e cloreto de cálcio foram totalmente ineficientes, com extração nula para boro.

O pH do extrator $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 mmol L^{-1} naturalmente é igual a 3,65 devido à hidrólise do íon Al^{3+} . Para assegurar homogeneidade nas condições do experimento, aumentou-se a acidez das soluções de CaCl_2 , 5 mmol L^{-1} e de BaCl_2 , 5 mmol L^{-1} para pH próximo a 3,65. Os resultados dispostos na tabela 2 mostraram que a eficiência na extração não é devida ao aumento da acidez do meio pela adição da solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O cátion Al^{3+} tem um raio iônico igual $0,51 \text{ \AA}$ que é um valor mais próximo ao raio iônico do boro ($0,23 \text{ \AA}$), quando comparado com o do Ba^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$) ou do Ca^{2+} ($0,99 \text{ \AA}$), o que proporciona a troca. Os novos resultados indicam que o procedimento proposto, utilizando sistema de ultra-som somente se aplica com o extrator sulfato de alumínio.

Tabela 2. Extrações de boro de um latossolo vermelho escuro sob dispersão ultra-sônica (pH 3,65), feitas em triplicata.

Extrator	Concentração de boro no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	1	2	3	Média
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,465	0,447	0,465	$0,459 \pm 0,010$
BaCl_2	0,048	0,064	0,154	$0,089 \pm 0,057$
CaCl_2	0,044	0,098	0,086	$0,076 \pm 0,028$

Desta forma o procedimento final consiste em adicionar a um frasco de Erlenmeyer uma parte de solo para três partes de solução 5 mmol L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, misturar bem e deixar o sistema em banho de ultra-som por 10 min, agitando-se por algumas vezes. Após este tempo a suspensão é filtrada em papel de filtro Whatman 42 e o filtrado recolhido em frasco de polipropileno. Proceda-se, então à determinação do boro no extrato, pelo método da azometina-H.

4 - CONCLUSÃO

O procedimento modificado para a extração do boro disponível em solos apresentou vantagens sobre o método original, mostrando-se um simples com uma boa repetibilidade, podendo desta forma ser confirmada a sua viabilidade em laboratórios de rotina de análise de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Norrish, K. In: Nicolas, D. J. O. & Egan, A. R. *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. New York, Academic Press, 1975, 55.
- [2] Marconi, A.; Freire, O.; Abrahão, I. O. & Brasil Sobrinho, M. O. C.; *Revista de Agricultura Piracicaba*, 1990, 55 (1/2), 33.
- [3] Sah, R. N.; Brown P. H.; *Microchem. J.* 1997, 56, 304.
- [4] Van Staden, J. F.; Van Givens Merwe, T. A.; *Analyst*. 2000, 125, 2094.
- [5] Berger, C. K.; Pratt, P. F. In: Malcolm, H. M. et al. *Soil Science Society of America J.*, Madson, 1963, 1, 287
- [6] Goldberg, S. *Plant and Soil*. 1997, 193, 35.
- [7] Berger, K. C.; Truog, E.; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, 11, 540.
- [8] Raij, B. V.; Bataglia, C., In: Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P.; *Patafos, Cnpq*, 1991, 1, 333.
- [9] Shanina, T. M., Gelman, N. É.; Mikhailovskaya, V. S.; *J. Anal. Chem. Ussr (Engl. Transl.)*, 1967, 22, 663.
- [10] Gestring, W. D.; Soltanpour, P. N.; *J. Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1981, 12, 733.
- [11] Jeffrey, A. J.; McCallum, L. E.; *Comm. Soil Sci. Anal Plant.*, 1988, 19, 663.
- [12] Cartwright, B.; Tiller, K. G.; Zarcinas, B. A.; Spouncer, L. R.; *Austr. J. Soil. Cattle.*, 1983, 21, 321.
- [13] Aitken, R. L.; Jeffery, A. L.; Compton, B. L.; *Austr. J. Soil Res.*, 1987, 25, 263.
- [14] Spouncer, L. R.; Nable, R. O.; Cartwright, B.; *Comm. Soil. Sci. Anal Plant.*, 1992, 23, 441.
- [15] Abreu, C. A.; Deabreu, M. F.; van Raij, B.; Bataglia, O. C.; *Comm. Soil Sci. Anal Plant.*, 1994, 25, 3321.
- [16] Parker, D. R.; Gardner, E. H.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1981, 12, 1311.
- [17] Wolf, B.; *J. Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1974, 5, 39.
- [18] Bingham, F. T., Boron. In *Methods of Soil Analysis – Part 2: Chemical And Microbiological Properties*. Eds. Page, A. L.; Muller, R. H; Reeney, D. R. Am. Soc. Of Agronomy And Soil Sci. Soc. of America Publishers, Madson, 1982, 431.
- [19] Sato, H.; *Anal. Chim. Acta* 1983, 151, 465.
- [20] Garcia, I. L., Codova, M. H., And Sanchez_Pedrono, C. *Analyst*, 1985, 110, 1259.
- [21] Edwards, R. A.; *Analyst*, 1980, 105, 139.