

Avaliação de procedimento de extração e determinação de boro em amostras de solo



Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 5

Avaliação de procedimento de extração e determinação de boro em amostras de solo

Fernanda Santiago Chaves
Ana Rita de Araujo Nogueira
Gilberto Batista de Souza
Ana Cândida Primavesi

Embrapa Pecuária Sudeste

Rod. Washington Luiz, km 234

Caixa Postal 339

Fone: (16) 3361-5611

Fax: (16) 3361-5754

Home page: www.cppse.embrapa.br

E-mail: sac@cppse.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Alberto C. de Campos Bernardi

Secretário-Executivo: Edison Beno Pott

Membros: Carlos Eduardo da Silva Santos, Maria Cristina C.

Brito, Odo Primavesi, Sônia Borges de Alencar

Revisor de texto: Edison Beno Pott

Normalização bibliográfica: Sônia Borges de Alencar

Fotos da capa: Ana Rita de Araujo Nogueira

Editoração eletrônica: Maria Cristina Campanelli Brito

1ª edição on-line (2006)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação - CIP Embrapa Pecuária Sudeste

Fernanda Santiago Chaves

Avaliação de procedimentos de extração e determinação de boro em amostras de solos / Fernanda Santiago Chaves [et al.] — São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006.

41 p. ; 21 cm.— (Embrapa Pecuária Sudeste. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 5).

ISSN: 1981-2078

1. Solo 2. Boro 3. Avaliação I. Título. II. Série.

CDD 631.4

Sumário

1. Introdução	9
2. Material e Métodos	15
3. Resultados e Discussão	24
4. Conclusões	35
5. Agradecimentos	37
6.Referências Bibliográficas	37

Avaliação de procedimentos de extração e determinação de boro em amostras de solo¹

Fernanda Santiago Chaves²

Ana Rita de Araujo Nogueira³

Gilberto Batista de Souza⁴

Ana Cândida Primavesi⁵

Resumo

No presente trabalho, foram avaliados procedimentos de preparo de amostras de solos que envolveram refluxo em água quente, extrações em microondas, sistemas de pressurização com água quente e soluções extratoras compostas por cloretos e ácidos diluídos. A eficiência dos métodos de extração foi avaliada por meio de duas técnicas de determinação: espectrofotometria, com o uso de azometina-H como reagente colorimétrico, e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Procurou-se também estabelecer o método mais eficiente para determinar os teores de boro em amostras de solo com fins de fertilidade. Os métodos de extração no solo em que se empregou água e solução de cloreto de bário como extratores apresentaram a maior recuperação de B, quando comparados com valores de referência de amostras-controle, e houve maior precisão nos métodos em que se utilizou a radiação de microondas como fonte de aquecimento ou o sistema de pressurização para aquecimento da água. As soluções extratoras de Mehlich 1 e de HCl de 0,05 mol L⁻¹ resultaram em recuperação inferior aos valores mínimos de referência.

Palavras chave: boro, fertilidade do solo, preparo de amostras.

¹ Trabalho desenvolvido pelo Grupo de Análise Instrumental Aplicada – Embrapa Pecuária Sudeste e Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte da dissertação de mestrado da primeira autora (F.S. Chaves)

² Química, estudante de doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. Rodovia Washington Luiz, km 235, Caixa Postal 235, 13560-970, São Carlos, SP. Endereço eletrônico: fernandasantiago05@hotmail.com.

³ Química, Dra., Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste. Rodovia Washington Luiz, km 234, Caixa Postal 339, 13560-970, São Carlos, SP. Endereço eletrônico: anarita@cppse.embrapa.br.

⁴ Químico, Ms, Embrapa Pecuária Sudeste, Estudante de doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP. Endereço eletrônico: gilberto@cppse.embrapa.br.

⁵ Eng. Agr., Dra., pesquisadora aposentada da Embrapa Pecuária Sudeste.

Assessment of procedures for extraction and determination of boron in soil samples

Abstract

In the present work, sample preparation of soil samples were evaluated using hot water reflux, microwave extractions, pressurized systems with hot water, or extraction solutions composed by chlorides or diluted acids. The efficiency of extraction methods was evaluated with two determination techniques: spectrophotometry, using azomethine-H as colorimetric reagent, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Also, the most efficient method to determine boron amounts in soil samples for fertility purposes was intended to be established. Soil extraction methods that used water and barium chloride presented the highest recovery of boron when compared with reference values provided by control samples. The methods in which water heating by microwave radiation or by pressure system was used presented more precise results. The extraction solutions Mehlich 1 and HCl 0.05 mol L⁻¹ resulted in B recovery lower than minimum reference values.

1. Introdução

O boro (B) é um micronutriente essencial para plantas. Todavia, quando em excesso, torna-se um herbicida (Simsek et al., 2003). O B é tido como o micronutriente mais móvel no solo e por isso é facilmente lixiviado. Do teor total presente no solo, de modo geral, somente o B solúvel em água é considerado disponível para as plantas (Sun et al., 1998).

A principal fonte de B disponível no solo é proveniente da matéria orgânica. Parte desse B é absorvida pelas plantas, parte é perdida por lixiviação e uma parte relativamente menor pode ser fixada por argilas. O B fixado pela argila tende a se acumular, principalmente nas camadas superficiais (Gupta, 1968).

Para fins de avaliação da fertilidade, a determinação de B é realizada em rotina em laboratórios de solo. Nesse caso, não são determinados os teores totais, mas apenas o que estaria disponível para as culturas, e isso torna crítico o procedimento de preparo da extração de B. A padronização e a simplificação desses procedimentos, especialmente em solos deficientes, se faz necessária, já que a faixa de variação entre os teores de deficiência e de toxidez de B é estreita (Sims & Johnson, 1991) e existe a necessidade de resultados rápidos em um número relativamente grande de amostras.

Em todos os métodos descritos na literatura, o propósito final é simular o que ocorre no solo, na tentativa de determinar a concentração de B que realmente se encontra disponível para as plantas. Na busca de resultados precisos, procura-se a

redação de protocolos tão similares quanto for possível, visando à padronização dos procedimentos de extração, o que facilitaria a avaliação e a comparação dos resultados.

Para fins de fertilidade, normalmente são feitas extrações de B com soluções salinas, com ácidos diluídos (p. ex., solução de HCl 0,05 de mol L⁻¹ + H₂SO₄ de 0,0125 mol L⁻¹), com água (p. ex., extração de B com água quente) ou com resinas trocadoras de íons.

Outros extratores, como o acetato de amônio, o manitol (Aitken et al., 1987), o ácido acético e o NH₄HCO₃-DTPA, também foram usados para avaliar a disponibilidade do B para as plantas. Porém, a água quente ainda se apresenta como o extrator mais eficiente (Matsi, 2000).

A extração com água quente é o método mais empregado para avaliar a disponibilidade do B no solo. Em geral, a água quente solubiliza o B dos solos, que pode estar presente em teores desde muito baixos até teores próximos a 3 mg kg⁻¹ (Abreu et al., 1994). Ao longo dos anos, o procedimento original tem sofrido alterações, como a introdução de gotas de cloreto de cálcio após a extração, ou ainda a substituição da água por uma solução diluída de cloreto de cálcio, para evitar a dispersão da argila (Ferreira et al., 2001a). Além disso, o método da água quente é trabalhoso, oferece dificuldades no controle preciso da temperatura nos procedimentos de aquecimento e de resfriamento da suspensão solo-extrator, apresenta baixo rendimento em relação ao número de amostras analisadas por série, requer muito trabalho

para limpeza do aparato de refluxo e liberação de espaço para a execução de novas análises, e envolve alto custo, devido à exigência de vidraria isenta de boro (Ferreira et al., 2001b).

Métodos alternativos de extração de B vêm sendo testados nos últimos anos, com a finalidade de tornar sua determinação em amostras de solos viável em análises de rotina. Mahler et al. (1984) substituíram os recipientes de vidro por frascos de plástico e o aquecimento sob refluxo por aquecimento em banho-maria. Neste enfoque, Abreu et al. (1994) usaram saquinhos de plástico no lugar de frascos de vidro, forno com radiação de microondas como fonte de aquecimento e solução de cloreto de bário de $1,25 \text{ g L}^{-1}$ como extrator. A adição do cloreto foi recomendada por Bingham (1982), com a finalidade de flocular os colóides gerados durante o processo de aquecimento.

Em laboratórios de análise de solo para fins de fertilidade, o cloreto de cálcio é mais utilizado do que o cloreto de bário (Sims & Johnson, 1991). Existe possibilidade de interferência na determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES) quando é utilizado o cloreto de cálcio, e por isso é recomendável sua substituição por cloreto de bário (van Raij et al., 2001).

Füleky & Czinkota (1993) e Webb et al. (2002) empregaram um sistema de água quente sob pressurização para extração de B de solos e de plantas e compararam a extração com o método da água quente. O sistema de pressurização utilizado foi uma cafeteira de café expresso com aquecimento

da água a 90°C. Segundo Webb et al. (2002), a extração pelo método da água quente pressurizada gerou resultados satisfatórios de boro quando determinado por ICP OES. Além disso, o emprego desse procedimento proporcionou economia de tempo, pois é cerca de dez vezes mais rápido do que a extração convencional.

Na determinação de boro, o método em que se utiliza azometina-H, proposto por Capelle (1961), é o mais empregado em análises de águas naturais, de solos e de plantas (Matsuo et al., 2004). O aspecto favorável da utilização da azometina-H está no meio reacional aquoso, que é mais simples e mais sensível, quando comparado a outros métodos colorimétricos (Wolf, 1971); além disso, não sofre interferência da maioria dos íons presentes nas concentrações usuais em extratos de solos e de plantas (Ferreira et al., 2002). O método é suscetível à presença de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão e à presença de altos teores de ferro extraídos por soluções diluídas de ácidos fortes. Em solos com baixo teor de B, a interferência de Fe pode afetar os resultados, levando a recomendações errôneas de adubação (Zarcinas, 1995). Carvão ativado tem sido proposto para remover a interferência da matéria orgânica e a quantidade necessária deve ser ajustada com base nos teores de matéria orgânica presente nos solos (Wolf, 1971).

O reagente cromogênico azometina-H é o produto de condensação do ácido H (ácido 8-amino-2-naftol-3,6-dissulfônico) e do aldeído salicílico. O ácido bórico age como catalisador, acelerando a reação de condensação descrita na

Figura 1. É uma solução de coloração amarelada, cuja intensidade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de B na amostra e apresenta o máximo de absorção a 420 nm. Segundo Sah & Brown (1997), a absorvância no comprimento de onda de 420 nm é linear na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹ de B.

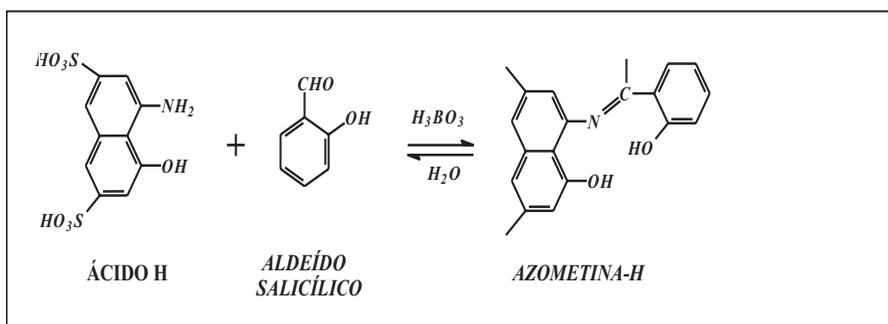


Figura 1. Reação de condensação da azometina-H.

A técnica que utiliza o ICP OES tem sido uma das mais atrativas na determinação de elementos-traço em amostras de plantas e de outras amostras biológicas, pois apresenta vantagens, tais como alta precisão, possibilidade de determinar vários elementos simultaneamente, numa ampla faixa de concentração, por se tratar de técnica simultânea, possuir ampla faixa linear e apresentar baixos limites de detecção (Evans & Krähenbühl, 1994; Hwang & Wang, 1995; Sah & Brown, 1997). Nessa técnica, a amostra é introduzida diretamente em plasma de argônio à temperatura entre 6000°C e 11000°C. Nessa temperatura, o analito é atomizado e

excitado eletronicamente e, ao decair para o estado fundamental, emite radiações características, em determinados comprimentos de onda.

Apesar das vantagens, alguns problemas surgem quando da determinação de B por ICP OES, dos quais o principal se relaciona a efeitos de memória. Al-Ammar et al. (1999) atribuem o efeito de memória à tendência do boro de se volatilizar na forma de ácido bórico, ficando, desta forma, aderido às paredes da câmara de nebulização. De acordo com Sun et al. (1997), as reações entre o B e o sistema de introdução de amostras do ICP, especialmente em câmaras de nebulização constituídas de borossilicato ou de quartzo, seriam as principais causas dos efeitos de memória. No entanto, segundo os dois grupos de autores, a forma mais simples de minimizar esse problema é reduzir o volume e a concentração de B nas soluções introduzidas no plasma. Ainda visando minimizar esse efeito, diversas alternativas foram sugeridas, tais como lavagens com solução de NaF acidificada com HNO_3 ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), uso de surfactantes, como Triton X-100® e manitol, diluição das soluções de amostra e aumento do tempo de limpeza com soluções diluídas de HNO_3 (Bellato, 2004). O uso de câmara de nebulização construído em Teflon® também deve ser enfatizado.

Outro problema freqüentemente abordado com relação ao uso de ICP OES está relacionado às interferências espectrais. Os dois comprimentos de onda mais sensíveis do espectro B (249,772 e 249,678 nm) sofrem interferência do Fe nos comprimentos de onda de 249,782 e 249,653 nm quando em

concentração elevada (Sah & Brown, 1997). Evans & Krähenbühl (1994) estudaram a interferência do Fe na determinação de B e observaram que, quando a razão $Fe \div B$ foi de 100, foi observada interferência de +12% de intensidade na linha B 249,772 nm e de +3% na linha B 249,678 nm.

2. Material e métodos

2.1. Instrumentação

ICP OES: com visão radial, Vista RL da Varian (Mulgrave, Austrália). Foram utilizados os comprimentos de onda de 249,678 e de 249,772 nm.

Espectrofotômetro: Femto, modelo 432 (Femto, SP, Brasil).

Forno de microondas: LG-Intellowave, modelo MS-115MLA.

Sistema de pressurização e aquecimento de água: cafeteira elétrica – Expresso Duo Walita (SP, Brasil).

2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com reagentes de pureza analítica e com água destilada e desionizada (Milipore, Bedford, MA, EUA). Toda a vidraria e todos os recipientes em polipropileno utilizados neste trabalho foram lavados e, em seguida, tratados para desmineralização, que consiste em imersão por 12 h em banho de ácido nítrico a 10% (v/v). Após esse período, foi feita lavagem com água destilada e desionizada.

Solução-padrão de referência de boro: solução-padrão analítica de B, com concentração de 1000 mg L^{-1} , da Teclab (São Paulo, Brasil).

Solução de azometina-H: massa de 2 g de ácido acético foi dissolvida em cerca de 80 mL de água. A seguir, adicionou-se 0,9 g de azometina-H e o volume foi completado a 100 mL com água. Essa solução foi preparada diariamente, já que a azometina-H se oxida muito facilmente.

Solução-tampão: foram dissolvidos 250 g de acetato de amônio e 15 g de Na_2EDTA em 200 mL de água. A seguir, foram adicionados 125 mL de ácido acético glacial (p.a.).

Solução extratora de Mehlich 1: volume de 4,3 mL de HCl (p.a.) e 0,69 mL de H_2SO_4 (p.a.) foram adicionados em aproximadamente 500 mL de água. O volume foi aferido para 1 L, a solução foi agitada e depois transferida para recipiente de polipropileno.

Solução de ácido clorídrico de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: volume de 0,425 mL de HCl (p.a.) foi dissolvido em aproximadamente 500 mL de água. O volume foi aferido para 1 L, a solução foi agitada e em seguida transferida para recipiente de polipropileno.

Carvão ativado: utilizado na extração de boro dos solos.

Solução de cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$: massa de 14,7 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em aproximadamente 500 mL de água. O volume foi aferido para 1 L, a solução foi agitada e então transferida para recipiente de polipropileno.

Solução de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: adicionou-se $1,25 \text{ g}$ de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em aproximadamente 500 mL de água. O volume foi aferido para 1 L , a solução foi agitada e a seguir transferida para recipiente de polipropileno.

- As soluções analíticas de trabalho devem ser preparadas com base em diluições apropriadas da solução de estoque.

2.3. Amostras de solo

As amostras de solo analisadas foram fornecidas pelo Programa de Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas. Os valores (mínimo, médio e máximo) de boro presentes nas amostras encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de referência de boro fornecidos pelo Programa de Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas.

Amostra	Concentração de B (mg dm^{-3})		
	Mínima	Média	Máxima
IAC 226	$0,16 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,04$
IAC 227	$0,09 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$
IAC 233	$0,19 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,08$

2.4. Procedimentos de extração de boro

2.4.1. Extração pelo método da água quente

Aproximadamente 20 g das amostras de solo foram pesados em béqueres que continham 0,5 g de carvão ativado. A seguir, foram adicionados 40 mL de água; essas soluções foram levadas para uma chapa de aquecimento condutivo e submetidas a aquecimento sob refluxo por 5 min. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas e receberam 1,0 mL da solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Abreu et al., 1994), e encaminhadas para análise de boro.

2.4.2. Extração de boro por radiação de microondas

Calibração do forno de microondas

Antes da extração do B dos solos com emprego de radiação de microondas como fonte de aquecimento, foi feita a calibração do aparelho, como a descrita por Krug (2004):

- Adicionou-se em um béquer 1 kg de água e anotou-se a temperatura inicial (T_i).
- O béquer (coberto) foi levado ao forno de microondas doméstico e aquecido durante 2 min à potência indicada como máxima (100%).
- Terminado o aquecimento, agitou-se vigorosamente a água e registrou-se a temperatura (T_f).
- O mesmo procedimento foi repetido a 80%, 60%, 40% e 20% da potência, sempre com água à temperatura ambiente.

A potência foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$P = \frac{K C_p m \Delta T}{t}$$

em que:

P = potência aparente absorvida pela amostra ($W = \text{joule s}^{-1}$);

K = fator de conversão: $\text{cal/s} = W$ ($4,184 \text{ W.s/cal}$);

C_p = capacidade calorífica, capacidade térmica ou calor específico ($1,00 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$);

m = massa da amostra de água (g);

ΔT = temperatura final menos temperatura inicial ($^\circ\text{C}$); e

T = tempo (s).

Procedimento de extração

Procedimento proposto por Abreu et al. (1994): aproximadamente 10 g das amostras de solo foram pesados em saquinhos de polipropileno, com 0,5 g de carvão ativado; a seguir, foram adicionados 20 mL de solução de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Com o auxílio de uma seladora, vedaram-se os saquinhos e fizeram-se pequenos furos com uma agulha, para redução da pressão interna durante o aquecimento. Os saquinhos foram “pendurados” em uma prateleira construída em material polimérico, própria para uso em forno de microondas. Os programas de aquecimento avaliados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Programas de aquecimento avaliados para a extração de B nos solos.

Programa de aquecimento 1*		
Potência (W)	700	490
Tempo (min)	4	5
Programa de aquecimento 2		
Potência (W)	490	140
Tempo (min)	10	5
Programa de aquecimento 3		
Potência (W)	140	70
Tempo (min)	15	15

*O forno de microondas foi previamente calibrado.

As melhores condições de extração foram observadas com o emprego do programa 3, de modo que este foi o adotado para o aquecimento. Após o aquecimento, as amostras foram filtradas e encaminhadas para determinação de boro.

2.4.3. Extração de B com sistema elétrico para aquecimento de água sob pressurização

Pesaram-se 10 g das amostras de solos em saquinhos de Nylon® (tecido do tipo “pára-quedas”), com 0,5 g de carvão ativado. Neste procedimento, uma cafeteira elétrica comercial foi utilizada como sistema de aquecimento sob pressurização. A extração foi realizada segundo o esquema demonstrado no digrama da Figura 2, utilizando-se água como extrator.

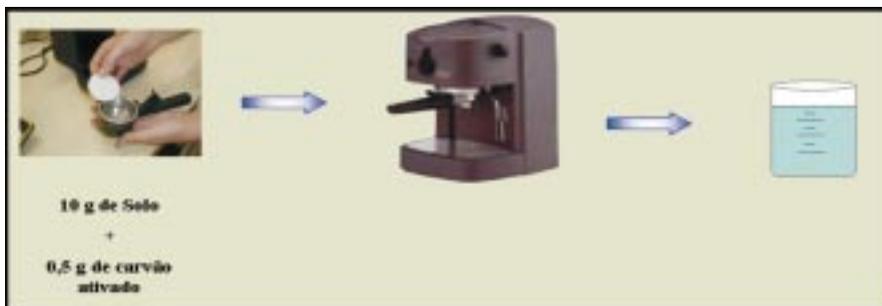


Figura 2. Diagrama esquemático da extração de B do solo pelo método do sistema elétrico de aquecimento sob pressurização.

Na Figura 3, é possível observar o processo de extração em que se empregou o sistema elétrico de aquecimento sob pressurização. Um volume definido de água foi adicionado a um reservatório fechado e submetido ao aquecimento. O vapor de água formado foi lançado para fora do recipiente, em consequência da alta pressão que se estabeleceu, e passou pela amostra de solo, sendo o extrato recolhido em um béquer.

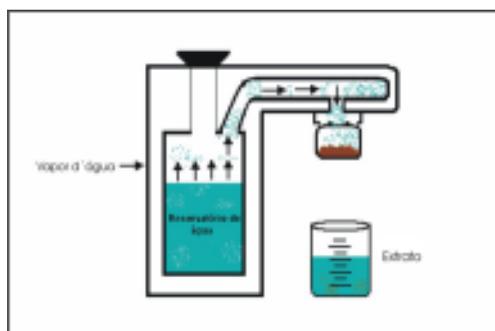


Figura 3. Diagrama esquemático do funcionamento da extração com sistema de aquecimento sob pressurização elétrico.

Após resfriamento, adicionou-se às amostras 1 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução foi encaminhada para determinação de boro.

2.4.4. Extração pelo método de Mehlich 1

Aproximadamente 5 g das amostras de solo foram pesados diretamente em béqueres; a seguir, foram adicionados 25 mL de solução extratora duplo-ácida (HCl de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 de $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi agitada por 5 min em agitador horizontal circular e deixada a decantar por uma noite (Silva, 1999). A seguir, as amostras foram filtradas e os teores de boro determinados pelos métodos utilizados nos experimentos.

2.4.5. Extração com HCl de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Aproximadamente 10 g das amostras de solo foram pesados diretamente em béqueres; a seguir, foram adicionados 20 mL de solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl . A mistura foi agitada por 5 min em agitador horizontal circular e filtrada (Ferreira et al., 2002); a seguir, as soluções foram encaminhadas para determinação dos teores de boro.

2.5. Procedimentos de determinação de boro

2.5.1. Determinação pelo método da azometina-H

Foram preparadas curvas de calibração com soluções-padrão nas seguintes concentrações: 0,0; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mg

mL⁻¹ de B. As soluções foram preparadas em água, em BaCl₂.2H₂O de 1,25 g L⁻¹, em HCl de 0,05 mol L⁻¹, ou em solução duplo-ácida (HCl de 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ de 0,0125 mol L⁻¹), de acordo com cada método de extração avaliado. As soluções de azometina-H foram sempre preparadas no dia em que foram feitas as determinações, sendo utilizada solução de azometina-H a 0,9% (m/v) em meio de ácido ascórbico a 2% (m/v). Ao volume de 4 mL de todas as amostras, incluindo as soluções-padrão, foram adicionados 1 mL da solução-tampão de acetato de amônio-ácido acético e 1 mL da solução de azometina-H a 0,9% (m/v) (Matsuo et al., 2004). A reação se completa 30 min depois da adição dos reagentes. As leituras em espectrofotômetro foram realizadas após este período, no comprimento de onda de 420 nm.

2.5.2. Determinação por ICP OES

Para a determinação por ICP OES, também foram preparadas curvas de calibração com soluções-padrão nas seguintes concentrações: 0,0; 0,2; 0,6; 0,8 e 1,0 mg mL⁻¹ de B. As soluções foram preparadas em água, em BaCl₂.2H₂O de 1,25 g L⁻¹, em HCl de 0,05 mol L⁻¹ e em solução duplo-ácida (HCl de 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ de 0,0125 mol L⁻¹), de acordo com as extrações descritas no item 2.4. Na Tabela 3, estão descritas as condições de operação do equipamento.

Tabela 3. Condições operacionais do ICP OES para determinação de B nas amostras de solo.

Gerador de radiofrequência (MHz)	40
Modo de observação	Radial
Altura de observação (mm)	8
Sistema de difração	Policromador Littrow com grade Echelle
Detector	Dispositivo de carga acoplada (CCD)
Potência de radiofrequência (kW)	1,3
Nebulizador	V-Groove
Câmara de nebulização	Sturman Master
Vazão do gás de geração do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,6
Número de repetições	3
Tempo de integração (s)	10
Comprimentos de onda (nm)	B (249,678) B (249,772)

2.6. Confirmação dos resultados

Obtidos os resultados de todas as determinações, os dados foram submetidos ao teste t para comparação entre os métodos de extração e de determinação (Harris, 1999).

3. Resultados e discussão

3.1. Extração pelo método da água quente

Na Tabela 4, encontram-se teores de boro disponíveis no solo, extraídos por água quente e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES. Quando comparadas, as médias dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% de confiança.

Os teores de B obtidos nas amostras IAC 226, IAC 227 e IAC 233 após extração com água quente apresentaram-se próximos aos valores máximos de referência (Tabela 1). A eficiência da extração foi calculada tomando-se como base os valores médios de referência. É importante salientar que o intervalo entre os valores mínimos e os valores máximos de referência é relativamente alto. Por isso, torna-se válido executar diferentes métodos de extração para comparar a eficiência de cada um dentro deste intervalo.

Tabela 4. Teores de B (mg dm^{-3}) disponíveis no solo extraídos pelo método da água quente e determinados com azometina-H e por ICP OES.

Amostra	Concentração de B (média \pm sd)	
	Azometina-H	ICP OES
IAC 226*	0,322 \pm 0,02	0,307 \pm 0,02
IAC 227**	0,211 \pm 0,04	0,198 \pm 0,04
IAC 233***	0,384 \pm 0,06	0,363 \pm 0,01

sd = desvio padrão (n = 3).

Valor de referência certificado (mg dm^{-3}):

*mínimo = 0,16, médio = 0,23, máximo = 0,30;

**mínimo = 0,09, médio = 0,14, máximo = 0,20;

***mínimo = 0,19, médio = 0,30, máximo = 0,42.

As porcentagens de recuperação do B, considerando os valores médios de referência, foram superiores a 100% nas três amostras avaliadas. Quando se considera os níveis máximos de referência, os valores ficaram próximos a 100% nas amostras IAC 226 e IAC 277 e a 90% na amostra IAC 233.

3.2. Extração de B por radiação de microondas

A extração com o emprego do programa de aquecimento 1 apresentado na Tabela 2 (Abreu et al., 1994) apresentou problemas durante o aquecimento, já que os saquinhos se rompiam dentro do forno de microondas, em consequência da alta pressão formada em seu interior. A dificuldade para a execução do aquecimento pode ter ocorrido por causa de diferentes configurações dos equipamentos comerciais, o que demonstra a importância de se realizar a calibração do forno de microondas antes do início da extração.

Após a execução de diferentes testes com o forno disponível no laboratório para ajustar as melhores condições de aquecimento e de extração do B, foi estabelecido o aquecimento em duas etapas: potência de 140 W durante 15 min e de 70 W por 15 min (programa 3, Tabela 2).

Tabela 5. Teores de boro (mg dm^{-3}) disponíveis no solo, extraídos por radiação de microondas e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES.

Amostra	Concentração de B (média sd)	
	Azometina-H	ICP OES
IAC 226**	0,263 ± 0,01	0,241 ± 0,06
IAC 227***	0,187 ± 0,02	0,151 ± 0,01
IAC 233****	0,361 ± 0,03	0,343 ± 0,01

sd = desvio padrão (n = 3).

Valor de referência certificado (mg dm^{-3}):

**mínimo = 0,16, médio = 0,23, máximo = 0,30;

***mínimo = 0,09, médio = 0,14, máximo = 0,20;

****mínimo = 0,19, médio = 0,30, máximo = 0,42.

Os teores de boro disponíveis no solo, extraídos por radiação de microondas e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES estão apresentados na Tabela 5. Quando comparadas, as médias dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% de confiança. A porcentagem de recuperação, comparada com o teor médio de referência, ficou próxima a 100% na determinação por ICP OES e acima de 110% na determinação com azometina-H. A extração com radiação de microondas demonstrou ser mais rápida do que a extração com água quente, e os resultados obtidos foram satisfatórios, já que a recuperação ficou dentro do intervalo médio de referência.

3.3. Extração de B com sistema elétrico de aquecimento de água sob pressurização

Os teores de boro disponíveis no solo, extraídos com sistema elétrico de aquecimento de água sob pressurização e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES (Tabela 6), apresentaram valores próximos aos obtidos com a extração que empregou aquecimento por radiação de microondas e inferiores aos teores obtidos com o método da água quente. Quando comparadas, as médias dos resultados obtidos pelos dois métodos de determinação não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% de confiança (teste t). Na extração de B com sistema de pressurização elétrico, também foram utilizados saquinhos de Nylon® para as amostras

de solo, o que evitou a etapa de filtração. O método possibilita a realização de grande número de extrações no mesmo dia e bom controle da temperatura. A desvantagem se encontra na dificuldade para o controle do volume de água quente que passa pela amostras.

Webb et al. (2002), em experimento semelhante, tiveram problemas causados pela interferência na determinação com azometina-H em razão da coloração dos extratos. A utilização de saquinhos de Nylon® resolveu parcialmente o problema da presença de argila, pois a concentração determinada com azometina-H foi cerca de 10% superior àquela obtida com ICP OES. Além da coloração, outros aspectos, tais como matéria orgânica dissolvida ou teor de Fe nas amostras, continuam a exercer interferência da determinação.

Os teores de B disponíveis nas amostras-controle ficaram próximos a 100% nas determinações por ICP OES e acima de 120% nas determinações com azometina-H, quando comparadas com os níveis médios de referência.

Tabela 6. Teores de boro (mg dm^{-3}) disponíveis no solo, extraídos com sistema elétrico de aquecimento de água sob pressurização e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES.

Amostra	Concentração de B	
	(média sd)	
	Azometina-H	ICP OES
IAC 226**	0,293 ± 0,02	0,241 ± 0,01
IAC 227***	0,187 ± 0,03	0,149 ± 0,01
IAC 233****	0,367 ± 0,02	0,321 ± 0,02

sd = desvio padrão (n = 3).

Valor de referência certificado (mg dm^{-3}):

**mínimo = 0,16, médio = 0,23, máximo = 0,30;

***mínimo = 0,09, médio = 0,14, máximo = 0,20;

****mínimo = 0,19, médio = 0,30, máximo = 0,42.

3.4. Extração pelo método de Mehlich 1

Os resultados da Tabela 7 mostram os teores de B disponíveis no solo obtidos pelo método de extração com solução de Mehlich 1 e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES. Essa solução, normalmente recomendada para a extração de fósforo, de potássio e de sódio em solos, em muitos casos é também utilizada para a extração de micronutrientes (Silva, 1999). Os níveis de B extraídos por meio desse procedimento foram inferiores àqueles obtidos com a extração com água quente. Em algumas amostras, a concentração de B extraída ficou abaixo dos limites de detecção da técnica de determinação.

Apesar do baixo rendimento da extração, os dois métodos de determinação apresentaram boa concordância entre seus resultados ao nível de 95% de confiança (teste t).

Tabela 7. Teores de boro (mg dm^{-3}) disponíveis no solo, extraídos com solução de Mehlich 1 e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES.

Amostra	Concentração de B (média sd)	
	Azometina-H	ICP OES
IAC 226**	0,160 ± 0,06	0,141 ± 0,04
IAC 227***	nd	0,095 ± 0,08
IAC 233****	0,191 ± 0,12	0,173 ± 0,02

sd = desvio padrão (n = 3); nd = não determinado

Valor de referência certificado (mg dm^{-3}):

**mínimo = 0,16, médio = 0,23, máximo = 0,30;

***mínimo = 0,09, médio = 0,14, máximo = 0,20;

****mínimo = 0,19, médio = 0,30, máximo = 0,42.

Os teores de B obtidos após a extração com a solução Mehlich 1 mostraram-se próximos aos teores indicados como limites mínimos de referência dos solos estudados. A solução resultante da amostra IAC 227 não foi determinada, pois os resultados apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método.

3.5. Extração com HCl de 0,05 mol L⁻¹

A extração com HCl de 0,05 mol L⁻¹, assim como a extração com a solução de Mehlich 1, apresentou resultados na faixa inferior dos valores de referência, como pode ser observado na Tabela 8. A determinação com azometina-H foi prejudicada em razão da coloração dos extratos, que apresentavam grande dispersão de argila, o que dificultou as análises de algumas amostras, conforme pode ser observado na Figura 4.

Tabela 8. Teores de boro (mg dm⁻³) disponíveis no solo, extraídos com HCl de 0,05 mol L⁻¹ e determinados pelo método da azometina-H e por ICP OES.

Amostra	Concentração de B (média sd)	
	Azometina-H	ICP OES
IAC 226**	0,160 ± 0,06	0,141 ± 0,04
IAC 227***	nd	0,095 ± 0,08
IAC 233****	0,191 ± 0,12	0,173 ± 0,02

sd = desvio padrão (n = 3).

Valor de referência certificado (mg dm⁻³):

**mínimo = 0,16, médio = 0,23, máximo = 0,30;

***mínimo = 0,09, médio = 0,14, máximo = 0,20;

****mínimo = 0,19, médio = 0,30, máximo = 0,42.

3.6. Comparação entre os métodos de extração do B nos solos

Na Figura 4, é possível fazer uma comparação entre rendimento das extrações realizadas no presente trabalho. Os resultados foram obtidos após determinação pelo método da azometina-H.

A recuperação nos procedimentos em que se empregou água quente ou solução de cloreto de bário como extratores foi maior do que 110% em relação aos valores médios de referência. A extração com aquecimento por radiação de microondas (Abreu et al., 1994) apresentou menor dispersão de argila, em razão do maior contato com a solução salina de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $1,25 \text{ g L}^{-1}$, resultando valores mais próximos da média de referência. Os resultados obtidos com as soluções extratoras de Mehlich 1 e de HCl de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foram relativamente mais baixos do que os demais.

Na Figura 5, é apresentada a comparação entre os diferentes métodos de extração avaliados, quando a concentração de B foi determinada por ICP OES. Esses valores tenderam a ser inferiores aos obtidos com o método colorimétrico. Na determinação por ICP OES, os métodos em que se empregou água e solução de cloreto de bário como extratores de B nos solos foram os que apresentaram resultados próximos aos valores médios de referência dos solos estudados. Deve ser salientado que o sistema IAC de análise de solos preconiza a extração com água quente e esse foi o procedimento utilizado para a extração de B nos solos utilizados.

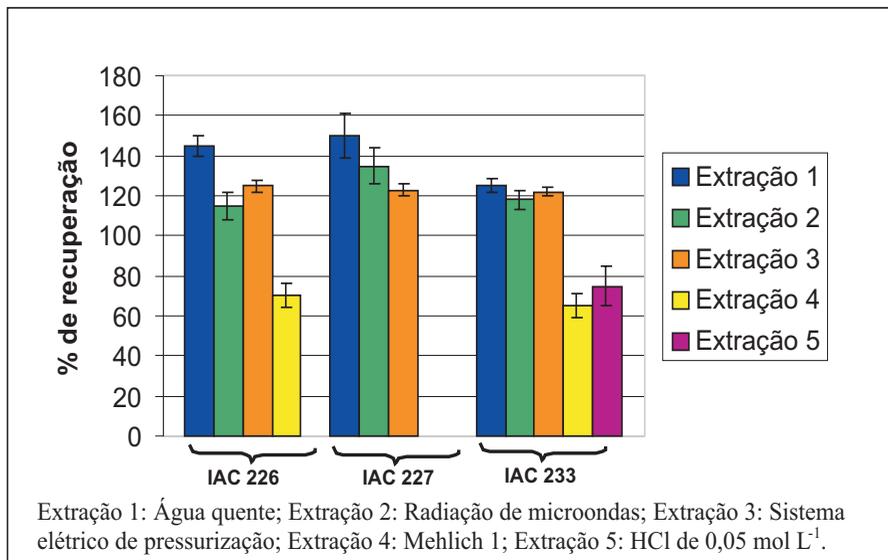


Figura 4. Porcentagem de recuperação do B nas amostras de solo IAC 226, IAC 227 e IAC 233, quando a concentração foi determinada pelo método da azometina-H. Obs.: Em função da coloração dos extratos ou dos baixos teores de B, alguns resultados não puderam ser obtidos.

Os resultados obtidos com a determinação por ICP OES mostram a concordância entre a extração que empregou radiação de microondas como fonte de aquecimento e a extração com sistema de pressurização para aquecimento da água.

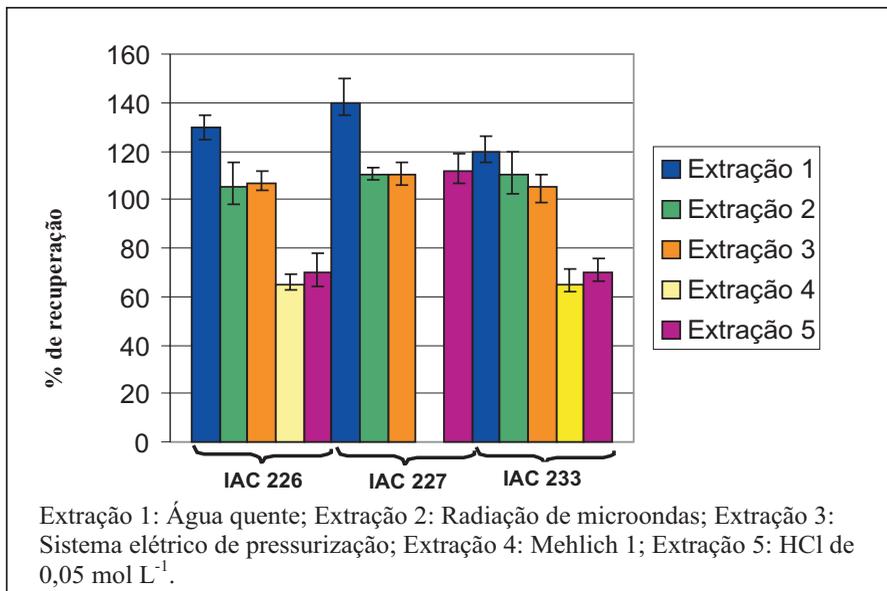


Figura 5. Porcentagens de recuperação do B em relação aos teores médios de referência das amostras de solo IAC 226, IAC 227 e IAC 233, obtidas com os diferentes procedimentos de extração avaliados. Determinação por ICP OES.

3.7. Resíduos gerados

Os resíduos gerados nos experimentos realizados foram tratados no Laboratório de Tratamento de Resíduos Químicos da Embrapa Pecuária Sudeste, responsável pelo gerenciamento dos resíduos produzidos nos laboratórios da unidade. Todos os resíduos foram inicialmente coletados em galões de plástico etiquetados com o diagrama de Hommel, preenchido de acordo com a natureza do resíduo (Figura 6).

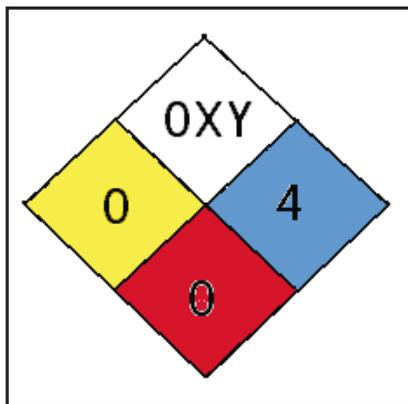


Figura 6. Diagrama de Hommel.

OXY = Oxidante.

4 = Perigo: Pode ser fatal em pequena exposição. Usar equipamento de proteção individual.

0 = Estável: Não combustível.

0 = Estável: Não reativo quando misturado com água.

Os resíduos de solução azometina-H será tratado por foto-oxidação; a metodologia para o estabelecimento deste protocolo está em fase de finalização no Laboratório de Resíduos Químicos da Embrapa Pecuária Sudeste.

Os resíduos gerados após a determinação por ICP OES foram neutralizados quando necessário e, após avaliação, considerados inertes e próprios para serem descartados.

4. Conclusões

O método da água quente, normalmente indicado para a extração de B em solos, foi o que extraiu maiores teores de B nas amostras avaliadas. A concentração obtida por extração com água quente ficou próxima dos valores máximos de

referência, pois esse foi o método utilizado pelo Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas.

O método de extração com radiação de microondas como fonte de aquecimento e o método que empregou sistema de aquecimento de água sob pressurização foram os que apresentaram maior concordância entre si e com os valores médios de referência.

A concentração do B disponível nos solos em que se empregou as soluções extratoras de Mehlich 1 e de HCl de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi relativamente baixa, quando comparada às demais, tanto na determinação com azometina-H como por ICP OES.

Os resultados obtidos com todos os procedimentos de extração ficaram dentro da faixa aceitável para as amostras-controle. No entanto, a concentração de B revelada pelo procedimento espectrofotométrico foi mais elevada. Isso pode ser atribuído à presença de argila nas amostras, o que causou coloração nos extratos e interferiu nas determinações.

Como o intervalo apresentado pelas amostras-controle é relativamente amplo, torna-se difícil atestar qual o método de extração foi mais eficiente. Porém, a boa concordância entre a extração com aquecimento por radiação de microondas e a extração com sistema elétrico de aquecimento sob pressurização demonstra a viabilidade da implementação de qualquer um desses procedimentos.

5. Agradecimentos

À Embrapa Pecuária Sudeste, por oferecer todo o suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar e ao CNPq, pela bolsa concedida.

6. Referências bibliográficas

ABREU, C. A. de; ABREU, M. F.; VAN RAIJ, B.; BATAGLIA, O. C.; ANDRADE, J. C. de. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP OES determination. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 19-20, p. 3321-3333, 1994.

AITKEN, R. L.; JEFFREY, A. J.; COMPTON, B. L. Evaluation of selected extractants for boron in some Queensland soils. **Australian Journal of Soil Research**, Australia, v. 25, n. 3, p. 263-273, 1987.

AL-AMMAR, A.; GUPTA, R. K.; BARNES, R. M. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma mass spectrometry by addition of ammonia. **Spectrochimica Acta – Part B, Atomic Spectroscopy**, Holanda, v. 54, n. 7, p. 1077-1084, 1999.

BELLATO, A. C. S. Determinação de boro e molibdênio em amostras biológicas por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). 2004. 105 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, 2004.

BINGHAM, F. T. Boron. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Eds.). **Methods of soil analysis**. Part 2: Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1982. p. 431-447.

CAPELLE, R. Microdosage colorimétrique du bore en milieu aqueux, au moyen de réactifs à groupement azoïque ou imine dérivés des acides H et K. **Analytica Chimica Acta**, Holanda, v. 24, p. 555-572, 1961.

EVANS, S. & KRÄHENBÜHL, U. Boron analysis in biological material: microwave digestion procedure and determination by different methods. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 349, n. 6, p. 454-459, 1994.

FERREIRA, G. B.; FONTES, R. L. F.; ALVAREZ VENEGAS, V. H.; FONTES, M. P. F.; PEREIRA, J. M. N. Interferência de ferro na dosagem de boro no solo com azometina-H em soluções extratoras ácidas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 9, p. 1311-1318, 2002.

FERREIRA, G. B.; FONTES, R. L. F.; FONTES, M. P. F.; ALVAREZ VENEGAS, V. H. Comparing calcium chloride, barium chloride, and hot water extractions and testing activated charcoal plus azomethine-H dosage for boron determination in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 19-20, p. 3153-3167, 2001a.

FERREIRA, G. B.; FONTES, R. L. F.; FONTES, M. P. F.; ALVAREZ VENEGAS, V. H. Influência de algumas características do solo nos teores de boro disponível. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 91-101, 2001b.

FÜLEKY, G.; CZINKOTA, I. Hot water percolation (HWP): a new rapid soil extraction method. **Plant and Soil** (Historical Archive), Holanda, v. 157, n. 1, p. 131-135, 1993.

GUPTA, U. C. Relationship of total and hot-water soluble boron, and fixation of added boron, to properties of podzol soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 32, n. 1, p. 45, 1968.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. New York: W. H. Freeman and Company, 1999. cap. 4., p. 54-57.

HWANG, J. D.; WANG, W. J. Application of ICP-AES to analysis of solution. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 30, n. 4, p. 231-350, 1995.

KRUG, F. J. (Ed.) **Workshop sobre preparo de Amostras. Métodos de decomposição de amostras**. São Paulo: [s. n.], 2004. 199 p.

MAHLER, R. L.; NAYLOR, D. V.; FREDRICKSON. Hot water extraction of boron from soils using sealed plastic pouches. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 15, n. 5, p. 479-492, 1984.

MATSI, T.; ANTONIADIS, V.; BARBAYIANNIS, N. Evaluation of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test for assessing boron availability to wheat. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 5-6, p. 669-678, 2000.

MATSUO, H.; MIYAZAKI, Y.; TAKEMURA, H.; MATSUOKA, S.; SAKASHITA, H.; YOSHIMURA, K. ^{11}B NMR study on the interaction of boric acid with azomethine-H. **Polyhedron**, v. 23, n. 6, p. 955-961, 2004.

SAH, R. N.; BROWN, P. H. Techniques for boron determination and their application to the analysis of plant and soil. **Plant and Soil**, Holanda, v. 193, p. 15-33, 1997.

SILVA, F. C. (Org.) **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária, 1999. 370 p.

SIMS, J. T.; JOHNSON, G. V. Micronutrient soil tests. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. F.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Eds.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 472.

SIMSEK, A.; KORKMAZ, D.; VELIOGLU, Y. S.; ATAMAN, O. Y. Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry. **Food Chemistry**, Oxford, v. 83, p. 293-296, 2003.

SUN, D. H.; WATERS, J. K.; MAWHINNEY, T. P. Determination of total boron in soils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microwave-assisted digestion. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 12, n. 15-16, p. 2493-2503, 1998.

SUN, D. H.; WATERS, J. K.; MAWHINNEY, T. P. Microwave digestion and ultrasonic nebulization for determination of boron in animal tissues by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with internal standardization and addition of mannitol. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 12, n. 6, p. 675-679, 1997.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, SP: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 285 p.

WEBB, B. L.; HANKS, D. H.; JOLLEY, V. D. A pressurized hot water extraction method for boron. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 1-2, p. 31-39, 2002.

WOLF, B. The determination of boron in soil extracts, plant materials, composts, manures, water and nutrient solutions. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 2, n. 5: 363, 1971.

ZARCINAS, B. A. Suppression of iron interference in the determination of boron using the azomethine-H procedure. **Communications in Soils Science and Plant Analysis**, New York, v. 26, p. 713-729, 1995.