

MODIFICAÇÃO NO MÉTODO DE ÁGUA EM EBULIÇÃO PARA EXTRAÇÃO DE BORO SOLÚVEL EM SOLOS¹

Manoel Evaristo Ferreira²
Mara Cristina P. da Cruz²

INTRODUÇÃO

A análise química do solo pode não ser o meio mais eficaz para se avaliar a fertilidade do solo, contudo, é o mais rápido, barato e, sobretudo, o que permite que se tomem as medidas corretivas antecipadamente, assegurando com isso, do ponto de vista do fator fertilidade, menor risco ao agricultor. Para alguns nutrientes, como o fósforo, o potássio, o cálcio e o magnésio, a metodologia empregada já atinge alguma sofisticação e alta eficiência, haja vista a utilização de resinas trocadoras de íons introduzidas na rotina por RAIJ & QUAGGIO (s/d).

No entanto, quando se cogita da avaliação da fertilidade do solo quanto ao fornecimento de micronutrientes, principalmente no Brasil, as coisas ainda deixam muito a desejar. Com relação ao boro, mesmo em se tratando da literatura internacional, as perspectivas quanto a um método eficiente, rápido e barato, portanto com algum grau de automação, não são boas, parecendo que o tradicional método da água quente, conforme DIBLE et alii (1954), ainda é o melhor, ou, em algumas regiões, o único usado nos poucos trabalhos, geralmente de pesquisa, em que se tem tido a preocupação em se avaliar o boro solúvel ou disponível para as plantas (GUPTA, 1967; HOROWITZ & DANTAS, 1973; BRASIL SOBRINHO & FREIRE, 1980).

O método da água quente, conforme DIBLE et alii (1954), é moroso e caro, principalmente devido ao siste-

¹ Com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

² Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal.

ma de extração do elemento do solo, sendo necessário o uso de aquecimento até ebulição sob um condensador de refluxo, exigindo total individualização nos trabalhos com as amostras e, em consequência, limitando bastante o número de amostras/dia que podem ser processadas. Por outro lado, a literatura tem mostrado alguma contradição quanto à eficiência deste método, alternando boa correlação com extração feita por plantas (BERGER & TRUOG, 1940 e ROBERTSON et alii, 1975) com baixa ou nenhuma correlação (MARTENS, 1968 e PARKER & GARDNER, 1982). Esta falta de consistência nos dados disponíveis pode ser atribuída a várias causas, merecendo destaques a falta de padronização quanto ao tempo que se deva gastar deste o início do aquecimento da amostra até o fim da fervura e o emprego de um dado peso de terra na análise em lugar de volume. Quanto ao tempo de aquecimento, ODOM (1980) chegou a resultados mais consistentes quando padronizou em 10 minutos o tempo total para aquecimento, incluindo-se nos mesmos os 5 minutos de ebulição sugeridos por DIBLE et alii (1954). Em relação ao segundo destaque, SILLANPAA (1972) chamou a atenção para a dificuldade de comparação de resultados entre solos com densidades aparentes diferentes. Sem dúvida é interessante ressaltar também que a planta explora um volume de terra e não um peso, sendo pois mais lógico se medir nutrientes em volumes de terra.

Algumas modificações no método da água quente, ignorando-se aqui outros extratores, têm sido tentadas, buscando-se melhorar a eficiência dos resultados obtidos. Dentre as modificações encontradas na literatura pode-se citar a introduzida por GUPTA (1967) que substituiu o tubo condensador por vidro de relógio, o qual era ocasionalmente retirado por 1 a 2 segundos para diminuir a formação de espuma. Ao proceder a fervura da amostra sem o condensador de refluxo, naturalmente, ocorria perda de água por evaporação e a forma que o referido autor encontrou para manter a relação solo:água foi a de pesar o erlenmeyer mais a terra e a água no início do trabalho e depois da ebulição, repondo a água perdida. O autor não comparou os resultados obtidos segundo esta metodologia com outros em que a técnica convencional, a descrita em DIBLE et alii (1954), tenha sido usada e, sem dúvida, substituiu uma complicação (uso de condensador de refluxo)

por outras (necessidade de retirada ocasional do vidro de relógio e pesagens no início e no final da extração). Outra modificação a ser citada é a de CATANI et alii (1970), os quais verificaram os efeitos de mudanças nas relações solo:água na extração do boro do solo. Esses autores empregaram as relações 1:2; 1:4 e 1:8 e constataram que a extração de boro aumenta com a diluição, sem contudo terem relacionado essas quantidades extraídas com o boro extraído por plantas.

O presente trabalho foi desenvolvido numa tentativa de se simplificar o método da água quente tradicional, substituindo a ebulição em condensador de refluxo por uma combinação de aquecimento em banho-maria a $\pm 70^{\circ}\text{C}$ e agitação, empregando-se volume de terra e vários tempos de contato solo:água.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos utilizados

Foram usadas amostras de terra da camada arável de 10 solos da região de Jaboticabal (2 podzolizados de Lins e Marília variação Lins - Pln; 2 podzolizados de Lins e Marília variação Marília - Pml; 1 Terra Roxa Estruturada - TE; 2 Latossol Vermelho Escuro-fase arenosa-LEa, e 3 Latossol Roxo (LR), estando a caracterização química feita, segundo RAIJ & ZULLO (1977), e a composição granulométrica das mesmas apresentadas no quadro I.

Determinação do boro do solo solúvel em água

O boro foi determinado através do procedimento de Dible et alii (1954) descrito em CATANI et alii (1970), com as seguintes adaptações: utilizou-se 10 ml de terra ao invés de 10 g; as mantas aquecedoras tiveram sua temperatura regulada de forma a se ter um período máximo de aquecimento da amostra, desde o início até o final da fervura, de 10 minutos. Após os 5 minutos de fervura o aquecimento era interrompido e cerca de 10 minutos depois, centrifugava-se a amostra a cerca de 2500 rpm, durante 10 minutos, tendo-se o cuidado de se adicionar 6 a

Quadro I - Caracterização química e composição granulométrica dos solos estudados.

Amostra	%C	pH H ₂ O	µg/ml TFSA			e. mg/100 ml TFSA				Separados do solo (%)		
			P	K	Al+++	Ca++	Mg++	H+	Argila	Limo	Areia	
nº solo												
04 Pln	0,40	5,3	9	27	0,00	1,8	0,4	0,4	3,27	20,50	3,33	76,17
05 Pln	0,55	5,4	3	83	0,00	3,1	0,7	0,7	3,60	26,33	2,50	71,17
09 Pml	0,35	5,5	16	115	0,00	3,3	1,1	1,1	2,17	19,67	5,00	75,33
10 Pml	0,43	5,7	7	35	0,00	2,7	0,6	0,6	2,39	21,33	4,17	74,50
16 TE	1,17	5,5	7	59	0,21	3,4	0,8	0,8	3,61	61,33	8,33	30,33
19 LEa	1,25	4,3	2	91	0,00	0,9	0,3	0,3	4,69	47,17	9,17	43,67
21 LEa	0,65	4,5	4	35	0,86	1,2	0,2	0,2	3,26	28,83	7,50	63,67
26 LR	1,64	5,2	2	123	0,21	2,0	0,3	0,3	6,64	56,33	15,00	28,67
27 LR	1,79	5,7	9	139	0,21	4,8	1,0	1,0	2,90	53,00	10,00	37,00
29 LR	1,57	5,0	2	139	0,43	2,2	0,7	0,7	5,32	52,17	19,17	28,67

7 gotas de solução de HCl 0,1 N com o fim de facilitar a floculação do material. Após a centrifugação, tomava-se alíquotas de 1 ml de cada extrato, transferia-se-as para copos de polietileno e desenvolvia-se a cor e leitura de absorbância conforme descrito em CATANI et alii (1970).

As modificações estudadas na técnica de Dible et alii (1954), como descrito em CATANI et alii (1970), foram as seguintes: a) no lugar de frascos erlenmeyers de vidro acoplados a condensadores de refluxo foram empregados frascos ou potes coletores de plástico, com formato de tronco de cone, capacidade para cerca de 80 ml com tampa, do tipo LEC II; b) o aquecimento até ebulição usando a chapa aquecedora ou manta foi substituído pelo uso de banho-maria a $\pm 70^{\circ}\text{C}$ e agitação, usando-se para tanto um banho-maria com agitação tipo Dubnoff; c) foram empregadas as relações solo:água desionizada de 1:1; 1:2; 1:4; 1:5 e 1:10, volume:volume; d) os potes com seus conteúdos eram deixados em repouso durante 5 minutos no banho-maria e depois agitava-se por 5 ou 15 ou 30 minutos, no próprio banho, a cerca de 180 rpm; e) após a agitação, o agitador era desligado e as amostras retiradas do mesmo e colocadas a esfriar em bandeja contendo água em quantidade, a externamente, manter o conteúdo do pote submerso. A partir desse ponto seguia-se exatamente conforme já descrito para o procedimento tradicional.

Tanto no uso da técnica tradicional de DIBLE et alii (1954) quanto no emprego das modificações se usaram sempre 4 repetições, tendo-se anteriormente testado, no caso da técnica modificada, o uso de erlenmeyers no lugar dos potes plásticos, não apresentando esta substituição, bons resultados e por isso sendo abandonada.

Avaliação das modificações propostas na determinação de boro solúvel no solo

Para se avaliar a eficiência das modificações propostas no método de Dible et alii (1954), descrito em CATANI et alii (1970), procedeu-se à determinação dos coeficientes de variação, de correlação simples, angular, linear e de determinação entre os dados obtidos através da técnica convencional e aqueles em que se introduziram as modificações citadas. Procedeu-se também à determinação dos coeficientes linear e angular e de correlação

ção simples, considerando-se o boro extraído do solo e o extraído pela planta, usando-se no caso, dados obtidos por CRUZ (1983). Ainda, através do teste t comparam-se os coeficientes de correlação simples.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro II são apresentados os resultados, médias de 4 repetições, obtidos para boro no solo solúvel em água quente extraído através da técnica convencional e da modificada em suas diferentes combinações de relações solo:água e tempo de agitação. Ainda no quadro II, são apresentados os valores de F e coeficientes de variação (C.V.) para cada caso e quantidades de boro extraído por plantas de girassol (*Helianthus annuus* L.), média de duas repetições, em um experimento em casa de vegetação conduzido por CRUZ (1983). No quadro III são apresentados os coeficientes de correlação simples e de regressão entre teores de boro no solo e boro extraído pela planta e entre boro no solo extraído pela técnica convencional, e o extraído através da modificada.

Verifica-se, no quadro II, que para a maioria dos casos, os coeficientes de variação foram menores para a técnica modificada do que para o procedimento convencional. Como o coeficiente de variação dá uma idéia da reprodutividade, maior reprodutividade, e portanto confiabilidade nos mesmos deve-se esperar quando se emprega a técnica modificada. Por outro lado, os valores de C.V. obtidos, considerando os problemas que surgem em uma análise de terra, são muito bons e, com boa segurança liberam o uso de volume de terra ao invés de peso de terra nas análises, o que agiliza bastante o processo e vai de encontro com a sugestão de SILLAMPAN (1972), facilitando a comparação de dados quando se usa solos com densidades aparentes diferentes.

No quadro III verifica-se que, na maioria dos casos, houve correlação positiva e significativa entre as quantidades de boro extraídas através da técnica convencional (a de Dible *et alii*, 1954, descrita por CATANI *et alii*, 1970) e as extraídas com a modificada. A ausência de correlação em alguns casos não preocupa, tendo em vista os valores de r obtidos e o fato de se ter traba-

Quadro II - Boro extraído do solo pela planta e pela água quente nos procedimentos convencionais e modificado.

Amostra nº	B extraído pela planta ($\mu\text{g}/\text{vaso}$)	B disponível nos solos ($\mu\text{g}/\text{ml}$ TFSa)															
		Água quente convencional						Água quente modificado: relações									
		1:1		1:2		1:4		1:5		1:10							
I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III						
04	Pln	465,00	0,152	0,193	0,225	0,174	0,247	0,240	0,632	0,730	0,891	0,676	0,449	0,598	0,599	0,634	1,002
05	Pln	497,17	0,189	0,268	0,287	0,232	0,317	0,445	0,723	0,891	0,968	0,510	0,711	0,729	0,739	0,932	1,054
09	Pml	704,48	0,234	0,312	0,280	0,485	0,389	0,580	0,954	1,395	1,332	0,739	0,703	0,895	1,229	1,177	1,579
10	Pml	662,18	0,190	0,249	0,286	0,256	0,319	0,396	0,457	0,723	0,842	0,501	0,519	0,633	0,617	0,774	0,774
16	TE	1135,24	0,245	0,280	0,286	0,365	0,524	0,631	1,570	1,549	1,500	0,615	0,720	0,809	1,614	1,614	1,614
19	LEa	376,56	0,147	0,237	0,220	0,387	0,256	0,326	0,933	1,381	1,157	0,563	0,598	0,913	0,945	1,124	1,334
21	LEa	409,58	0,125	0,212	0,201	0,232	0,343	0,326	0,366	0,910	1,059	0,449	0,659	0,773	0,617	0,932	1,254
26	LR	908,62	0,221	0,280	0,318	0,459	0,464	0,553	0,653	1,521	1,458	0,878	0,843	1,044	1,404	1,562	1,562
27	LR	826,11	0,258	0,324	0,318	0,510	0,476	0,469	1,304	1,416	1,535	0,781	1,083	1,114	1,317	1,352	1,719
29	LR	609,98	0,208	0,255	0,300	0,302	0,343	0,447	1,066	1,451	1,353	0,886	0,816	1,009	1,019	1,317	1,264
F			5,88**	3,72**	3,94**	27,51**	23,47**	41,75**	227,12**	103,85**	36,48**	20,75**	61,62**	43,48**	96,96**	114,92**	60,27**
C.V. (%)			11,63	7,88	16,25	15,50	13,28	10,63	9,42	5,81	5,55	7,10	10,55	6,44	6,39	6,63	5,31

I, II e III - correspondendo respectivamente a 5, 15 e 30 minutos de agitação.

** - significativo a 1% de probabilidade.

Quadro III - Coeficientes de regressão linear (a) e angular (b) e de correlação simples (r), entre boro extraído pela planta e através das técnicas convencional e modificada e entre esses dois procedimentos.

variável indenp.		Boro extraído pela planta			Água quente convencional		
		a	b	r	a	b	r
Rel. 1:1	I	0,094	0,0002	0,846**	-0,041	0,348	0,751*
	II	0,189	0,0001	0,649*	0,052	0,306	0,718*
	III	0,192	0,0002	0,704*	0,056	0,316	0,729*
Rel. 1:2	I	0,163	0,0003	0,548ns	-0,242	0,851	0,692*
	II	0,133	0,0004	0,920**	-0,019	0,565	0,581ns
	III	0,122	0,0005	0,860**	-0,084	0,756	0,547ns
Rel. 1:4	I	0,212	0,0010	0,637*	-0,309	1,715	0,439ns
	II	0,650	0,0010	0,594ns	-0,230	2,084	0,594ns
	III	0,703	0,0010	0,716*	-0,149	1,984	0,735*
Rel. 1:5	I	0,477	0,0003	0,427ns	-0,306	1,411	0,863**
	II	0,474	0,0004	0,485ns	-0,324	1,509	0,813**
	III	0,725	0,0002	0,242ns	-0,121	1,407	0,760*
Rel. 1:10	I	0,553	0,0010	0,456ns	-0,921	2,703	0,858**
	II	0,458	0,0010	0,769**	-0,197	1,954	0,577ns
	III	0,736	0,0010	0,646*	-0,343	2,393	0,725*
Água quente convenc.		0,556	0,0002	0,492ns	-	-	-

I, II e III - correspondendo respectivamente a 5, 15 e 30 minutos de agitação.

* - significativo a 5% de probabilidade

** - significativo a 1% de probabilidade

ns - não significativo.

lhado com pequeno número de solos (10) o que confere um baixo número para graus de liberdade e, em consequência, maior exigência para se detectar diferenças estatisticamente significativas. Desta forma, pode-se assumir que a técnica modificada apresenta tendência de comportamento semelhante àquela usada como padrão, isto é, a convencional.

O fato das técnicas terem comportamento semelhante na extração de boro do solo se constitui em boa perspectiva, uma vez que a convencional, segundo CATANI et alii (1970) é a mais usada na avaliação do boro solúvel. Ao se analisar as correlações obtidas entre boro extraído pela planta e boro do solo verifica-se que com a técnica convencional, a semelhança do encontrado por MARTENS (1968) e PARKER & GARDNER (1982), não se obteve correlação significativa, tendo sido encontrada na maioria dos casos em que se empregou a modificada. É verdade que aqui também, pela razão já discutida, isto é, baixo número de solos ou tratamentos, não se pode assumir que realmente não haja correlação entre o boro extraído pela planta e o extraído através da técnica convencional, mas de qualquer forma, os valores de r calculados quando se usou a técnica modificada são muito maiores, chegando a 0,920** (relação solo:água de 1:2 com 15 minutos de agitação), enquanto que, com a outra, o valor foi de 0,492ns.

Independentemente do fato de se poder ou não concluir taxativamente quanto à existência de correlação entre o boro extraído pela técnica convencional e o extraído por plantas, fica a certeza de que a técnica modificada apresenta condições para ser empregada na avaliação do boro disponível para as plantas. Assim, é preciso escolher a relação solo:água e o tempo de agitação mais convenientes. A técnica de seleção de métodos indica que o primeiro passo é o de se comparar, através de um teste de comparação de médias (teste t), os coeficientes de correlação linear (r). No entanto, ao se fazer as comparações, conforme descrito em PIMENTEL GOMES (1973), não se encontrou diferenças estatisticamente significativas entre os mesmos, o que indica que, sob este aspecto, poderia ser adotado qualquer uma das combinações (relação solo:água e tempo de agitação) que apresentassem valores para r estatisticamente significativos. Ainda, com ba

se na estatística, sobram dois aspectos a serem considerados e que permitem a seleção da técnica mais adequada: coeficiente de determinação, que dá idéia do quanto o número obtido pela técnica poderia explicar; no caso, a quantidade de boro extraído pela planta e o coeficiente angular que, quanto menor, possibilita maior discriminação dos resultados analíticos obtidos, facilitando a interpretação dos mesmos.

Quanto ao coeficiente de determinação, verifica-se que os maiores foram obtidos quando se considerou as relações 1:2 nos tempos de 15 e 30 minutos e de 1:1, no tempo de 5 minutos (respectivamente: 85%, 74% e 72%) e, quanto ao coeficiente angular, nos três casos e na mesma ordem, encontrou-se os valores 0,0004-0,0005 e 0,0002.

Percebe-se que, do ponto de vista da estatística não se pode definir claramente por uma das combinações, podendo ser usada qualquer uma delas. A definição, pelo menos em termos deste trabalho, pode ser feita considerando o fato de que o menor coeficiente de variação encontrado, entre os três casos em discussão, foi para a relação solo:água de 1:1, no tempo de 5 minutos e, ainda, que do ponto de vista de trabalho esta combinação é a que permite maior rapidez, o que na rotina deve ser considerado.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que as modificações propostas neste trabalho para o método da água quente para determinação do boro solúvel no solo foram satisfatórias e devem ser introduzidas de forma a viabilizar a determinação desse nutriente no solo em escala de rotina.

RESUMO

A determinação do boro disponível dos solos é feita usualmente empregando-se o método de DIBLE et alii (1954). Considerando as dificuldades na adoção dessa técnica foram propostas e estudadas modificações no sentido de se substituir o aquecimento da suspensão solo-água até

ebulição sob condensador de refluxo, por uma combinação de aquecimento ($+70^{\circ}\text{C}$) e agitação simultânea das amostras. Estes estudos foram feitos empregando-se os tempos de 5, 15 e 30 minutos de agitação e as relações solo:água de 1:1, 1:2, 1:4, 1:5 e 1:10.

Pode-se concluir que as modificações introduzidas deram resultados satisfatórios o que permite o seu emprego em lugar da técnica convencional. O uso da relação solo:água de 1:1 e o tempo de agitação de 5 minutos, salvo estudos mais detalhados, poderá ser feito, viabilizando assim a determinação de boro solúvel no solo em escala de rotina.

SUMMARY

MODIFICATION IN THE EXTRACTION PROCEDURE OF HOT-WATER SOIL TEST FOR AVAILABLE SOIL BORON

The determination of available soil boron is usually made by extraction with hot-water, according to DIBLE et alii (1954). Due to problems in the use of this test, instead of boiling the soil - water suspension, using reflux condenser, an association of heat ($+70^{\circ}\text{C}$) and shake simultaneously was used. Shaking for 5, 15 and 30 minutes and soil:water ratios of 1:1; 1:2; 1:4; 1:5 and 1:10 were employed.

It may be concluded that the modifications gave satisfactory results and soil:water ratio 1:1, shaking for 5 minutes being more adequated for determination of available soil boron.

LITERATURA CITADA

- BERGER, K.C. & E. TRUOG, 1940. Boron deficiencies as revealed by plant and soil test. *Journal of the American Society of Agronomy* 32(1): 297-301.
- BRASIL SOBRINHO, M.O.C. & O. FREIRE, 1980. Boro em alguns solos do Estado de São Paulo. Avaliação por métodos químicos. *Revista de Agricultura, Piracicaba* 55(1-2): 83-105.
- CATANI, R.A., J.C. ALCARDE & F.M. KROLL, 1970. Extração e determinação do boro solúvel dos solos. *Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz"* 27:287-294.

- CRUZ, M.C.P., 1983. **Seleção de métodos para a avaliação do boro disponível em solos da região de Jaboticabal**, FCAV/UNESP, 42p. (Trabalho de Graduação).
- DIBLE, W.T., E. TRUOG & K.C. BERGER, 1954. Boron determination in soils and plants simplified curcumin procedure. **Analytical Chemistry** 26(2): 418-421.
- GUPTA, U., 1967. A simplified method for determining hot-water soluble boron in podzol soils. **Soil Science** 103(6): 424-429.
- HOROWITZ, A. & H.S. DANTAS, 1973. Boro disponível nos solos da zona litoral-mata de Pernambuco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia**, 8: 163-168.
- MARTENS, D.C., 1968. Plant availability of extractables boron, copper, and zinc as related to selected soil properties. **Soil Science** 106(1): 23-38.
- ODOM, J.W., 1980. Kinetics of hot-water soluble boron soil test. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 11(7): 759-765.
- PARKER, D.R. & E.N. GARDNER, 1982. Factors affecting the mobility and plant availability of boron in some western Oregon soils. **Soil Science Society of America Journal** 46(3): 573-578.
- PIMENTEL GOMES, F., 1981. **Curso de Estatística Experimental**, Livraria Nobel ed., São Paulo, 430pp.
- RAIJ, B. van & J.A. QUAGGIO, s.d. Novos métodos de análise de solo do Instituto Agronômico, Campinas, 7p. (mimeografado).
- RAIJ, B. van. & M.A.T. ZULLO, 1977. **Métodos de Análise de Solo**, Campinas, Instituto Agronômico. 16p. (Circular, 63).
- ROBERTSON, L.S., B.D. KNEZEK & J.O. BELO, 1975. A survey of Michigan soils as related to possible boron toxicities. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 6(4): 359-373.
- SILLANPAA, M., 1972. **Los oligoelementos en los suelos y en la agricultura**, Roma, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 71p. (Boletim de Suelos, 17).