

NOTA

APLICAÇÃO DE DUAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE BORO EM SOLOS DE BAIXADA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO⁽¹⁾

G. S. VALLADARES^(2,4), M. G. PEREIRA⁽³⁾ & G. C. ALVES⁽²⁾

RESUMO

Com o objetivo de estudar a aplicabilidade das equações de adsorção de Langmuir e de Freundlich para boro em solos de baixada do Estado do Rio de Janeiro (Glei Pouco Húmico e Cambissolo distrófico), desenvolveram-se ensaios de laboratório, em 1997, em quatro amostras de solo, sendo duas de superfície e duas subsuperficiais. Para isso, as amostras foram equilibradas em soluções de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo as seguintes concentrações de boro: 0,0, 1,0, 2,0, 4,0 e $8,0 \text{ mg L}^{-1}$. De posse dos dados, foram construídas isotermas de adsorção e verificados os ajustes das curvas obtidas, em relação aos dados experimentais. Observou-se que as isotermas mediante as equações de Langmuir e de Freundlich se adequaram bem para a adsorção de boro nos solos estudados.

Termos de indexação: solos de baixada, adsorção de boro, Langmuir, Freundlich.

SUMMARY: *APPLICABILITY OF TWO ISOTHERMS IN THE ADSORPTION OF BORON IN LOWLAND SOILS OF RIO DE JANEIRO*

With the objective of evaluating the applicability of Langmuir and Freundlich isotherms to boron adsorption in lowland soils (Gleysol and Cambissol) of Rio de Janeiro State Brazil, 1997, laboratory assays were developed using surface and subsurface soil samples. Retention was evaluated by equilibrating samples with calcium chloride solution 0.01 mol L^{-1} containing 0.0; 1.0; 2.0; 4.0 and 8.0 mg L^{-1} of B. The use of Freundlich and Langmuir isotherms resulted in the most suitable fit for experimental data.

Index terms: Lowland soils, boron adsorption, Langmuir; Freundlich.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em setembro de 1997 e aprovado em abril de 1998.

⁽²⁾ Estudante de Graduação em Engenharia Agrônoma, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ. CEP 23859-000 Seropédica (RJ).

⁽³⁾ Professor Adjunto do Departamento de Solos, UFRRJ. CEP 23859-000 Seropédica (RJ).

⁽⁴⁾ Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

INTRODUÇÃO

O emprego de isotermas para medir a capacidade adsorviva de solos vem sendo realizado há vários anos. Inicialmente, esses estudos visavam, principalmente, explicar a adsorção de ânions com destaque para o ânion fosfato (Olsen & Watanabe, 1957).

As isotermas de adsorção descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final, sendo úteis, portanto, para quantificar a adsorção de boro no solo (Alleoni, 1996).

Segundo Cunha et al. (1994) e Pereira (1996), dentre os modelos de isotermas mais utilizados destacam-se os de Freundlich e de Langmuir. Essas equações, embora venham sendo utilizadas há várias décadas (Olsen & Watanabe, 1957), por seu caráter empírico, apresentam algumas limitações (Gunary, 1970; Almeida, 1979; Sposito, 1982).

A equação de Freundlich apresenta como principal desvantagem a falta de embasamento em modelos físicos (Gunary, 1970). De acordo com Barrow (1978), a equação de Freundlich pode ser utilizada para descrever o fenômeno de adsorção, podendo, porém, apresentar limitações, dada a dificuldade de quantificação do conteúdo de íons presentes no solo.

Harter (1984), trabalhando com a isoterma de adsorção de Langmuir, concluiu que um aspecto negativo dessa equação é proveniente do uso de sua forma linear, não sendo a predição da adsorção máxima adequadamente estimada.

O conteúdo de boro total no solo varia acentuadamente em função da sua mineralogia e do conteúdo de matéria orgânica (Dantas, 1991). Para solos do Estado de São Paulo, os teores de boro total estiveram na faixa de 31,3 a 54,0 mg kg⁻¹, para o horizonte A, e de 31,2 a 67,5 mg kg⁻¹, para o horizonte B, sendo os maiores valores observados nos solos Podzólicos Vermelho-Amarelos e os mais baixos nos Latossolos Roxos e Latossolos Vermelho-Escuros (Brasil Sobrinho, 1965).

Este trabalho teve por objetivo estudar a aplicabilidade das equações de adsorção de Langmuir e Freundlich, para boro, em solos de baixada do Estado do Rio de Janeiro.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de terra fina seca ao ar de horizontes superficiais e subsuperficiais de duas classes de solos de baixada do Estado do Rio de Janeiro: Glei Pouco Húmico (Silva, 1993) e Cambissolo distrófico (Ravelli Neto, 1989), sendo utilizadas amostras dos horizontes A e C e A e B, respectivamente (Quadro 1).

Para determinar a adsorção de boro, foram pesados 4,0 g de solo, transferidos para frascos de polipropileno, isentos de boro, sendo adicionados 20 mL de soluções de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, que continham as seguintes concentrações de boro: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 mg L⁻¹ (Correa et al., 1985; Alleoni, 1996).

O tempo de agitação das suspensões foi estabelecido com base em ensaios preliminares, tendo sido atingido o equilíbrio do boro após 24 horas de agitação. Ao final desse período, os extratos foram filtrados em papéis de filtro tipo Whatman nº 42, e os teores de boro nas soluções de equilíbrio foram dosados por colorimetria a 420 nm. Os reagentes Azomethine-H e ácido L(+) ascórbico foram utilizados para o desenvolvimento da cor. A quantidade de boro adsorvida pelo solo foi determinada pela diferença da concentração inicial e a concentração de boro na solução de equilíbrio.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram construídas isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade de boro adsorvido na ordenada e a concentração da solução de equilíbrio na abscissa. Com base na análise de regressão, foram obtidos os coeficientes das equações de Freundlich e Langmuir, cujos modelos foram os seguintes:

Quadro 1. Características físicas e químicas das amostras dos solos estudados⁽¹⁾

Solo	Horizonte	Argila	C. orgânico	pH água	CTC
Glei Pouco Húmico	A	630	45,7	4,5	225,0
	C	690	4,9	5,0	97,0
Cambissolo distrófico	A	430	13,5	5,5	148,0
	B	340	5,3	5,9	84,0

⁽¹⁾ Análises segundo EMBRAPA (1979).

$$\text{Freundlich: } X = KC^b \quad (1)$$

em que:

X = boro adsorvido por unidade de peso (mg kg⁻¹);
C = concentração de boro na solução de equilíbrio (mg L⁻¹); K e b = coeficientes,

$$\text{Langmuir: } C/X = 1/KM + C/M \quad (2)$$

em que:

X = boro adsorvido por unidade de peso (mg kg⁻¹);
C = concentração de boro na solução de equilíbrio (mg L⁻¹); M = adsorção máxima (mg kg⁻¹);
K = coeficiente relativo à energia de ligação (mg L⁻¹)⁻¹.

As quantidades de B adsorvido, obtidas a partir dessas equações, foram comparadas às obtidas experimentalmente, verificando-se, assim, o ajuste dos modelos aos dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na observação dos coeficientes de determinação, obtidos para as equações de Freundlich e Langmuir (Quadro 2), verificou-se que ambas as equações apresentaram-se igualmente capazes de descrever a adsorção de boro nos solos estudados, sendo a única exceção a isoterma de Langmuir referente ao horizonte A do solo Glei, no qual o valor do coeficiente de determinação foi bem inferior ao dos demais.

A figura 1 mostra as equações de adsorção de boro para os solos estudados em relação aos valores obtidos experimentalmente.

Em estudos de adsorção de boro, Alleoni (1996) não constatou diferença na capacidade de ajuste dos dados experimentais entre os modelos de Langmuir e de Freundlich, tendo Elrashidi & O'Connor (1982) verificado que a equação de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais.

O maior valor de adsorção máxima foi observado para o horizonte B do Cambissolo (Quadro 2); nesse horizonte, a maior taxa de adsorção de B mostrou-se relacionada com o valor de pH. Segundo Keren & Gast (1983) e Barrow (1989), a adsorção de boro foi altamente influenciada pelo pH do solo; tendo sido verificado um máximo de adsorção na faixa de alcalinidade, decrescendo abruptamente a partir daí.

Os menores valores para o coeficiente K da equação de Langmuir, relativos à energia de ligação (Quadro 2), foram encontrados nos horizontes superficiais, demonstrando que, nesses horizontes, a matéria orgânica apresentou menor expressão na energia de ligação do boro com o solo. Segundo Marzadori et al. (1991), a matéria orgânica no solo concorreu para a obstrução dos sítios de adsorção, diminuindo, dessa forma, a energia de ligação entre as superfícies.

Para os horizontes superficiais, observaram-se teores elevados de boro adsorvido (Quadro 2), sendo tais valores atribuídos à capacidade de o ânion fosfato ligar-se aos compostos orgânicos, favorecendo o mecanismo de adsorção pela formação de complexos do tipo boratidol (Parks & White, 1952).

A adsorção de boro nos solos estudados após a adição de doses crescentes do elemento encontra-se no quadro 3. Os teores de boro adsorvido aumentaram em paralelo com os teores adicionados, exceto para a amostra do solo Glei (horizonte A). O aumento na adsorção de boro teve tendência a ser cada vez menos acentuado, à medida que as soluções tornaram-se mais concentradas.

Em relação ao percentual de boro adsorvido (Quadro 3), verificou-se que a maior taxa de adsorção ocorreu na menor dose de boro adicionada (1 mg L⁻¹), com média geral de 26% para todas as amostras. Já a menor taxa de adsorção (12%) foi encontrada para a maior dose aplicada (8 mg L⁻¹). Os maiores valores percentuais de boro adsorvido em relação ao adicionado ocorreram no horizonte B do Cambissolo, com média geral de 23%, e os menores no horizonte A do solo Glei, com 15% em média.

Quadro 2. Coeficientes das equações de Freundlich e de Langmuir obtidos para a descrição da adsorção de boro nas amostras de solo estudadas

Solo	Horizonte	Freundlich			Langmuir		
		K	b	R ²	K	M	R ²
					(mg L ⁻¹) ⁻¹	mg kg ⁻¹	
Glei Pouco Húmico	A	1,17	0,59	0,763	0,10	9,70	0,310
	C	1,63	0,53	0,975	0,36	6,12	0,975
Cambissolo distrófico	A	1,26	0,73	0,927	0,19	8,04	0,869
	B	1,85	0,63	0,885	0,20	10,34	0,720

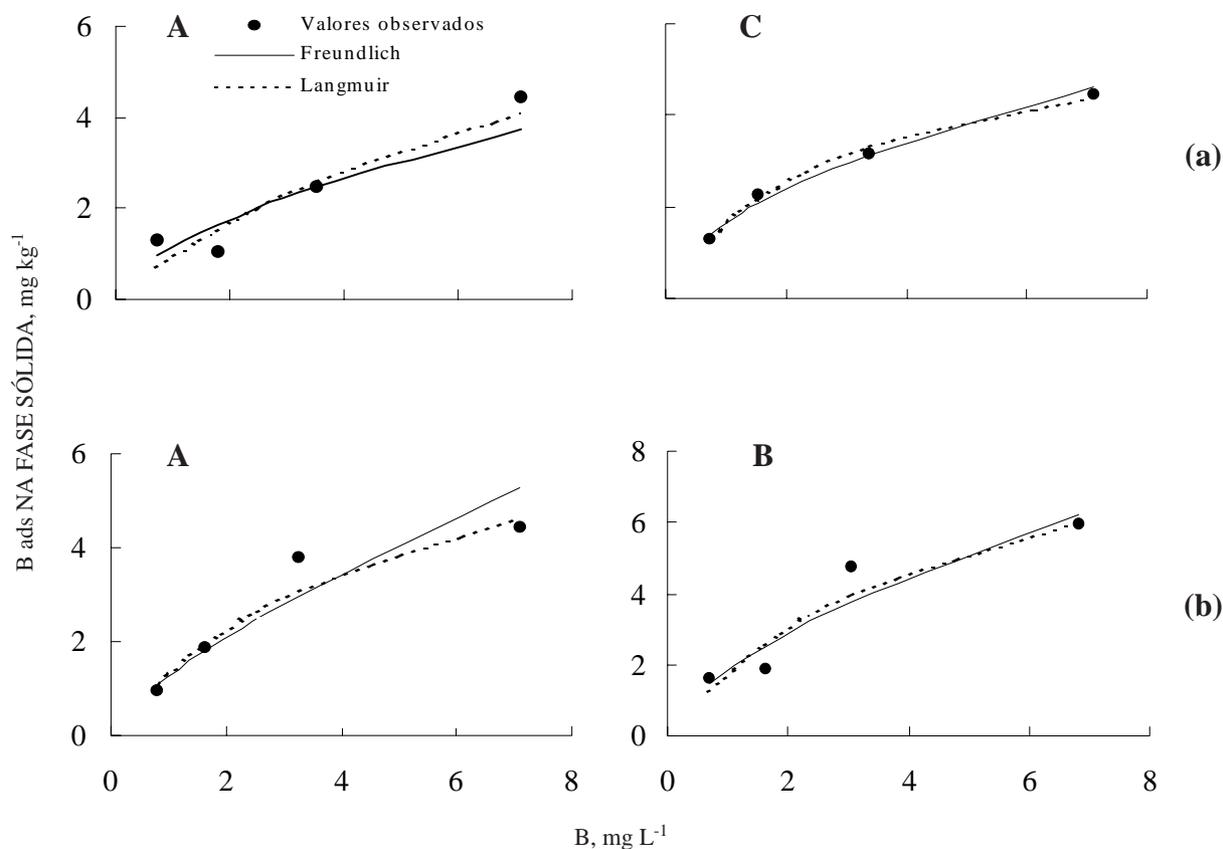


Figura 1. Isothermas de adsorção calculadas pelos modelos de Freundlich e de Langmuir e seus dados obtidos experimentalmente, para as amostras de superfície e subsuperfície de um Glei Pouco Húmico A e C (a) e de um Cambissolo distrófico A e B (b).

Quadro 3. Concentrações de boro na solução adicionada e na solução de equilíbrio e porcentagem de boro adsorvido. Valores de B adsorvido observados e estimados pelas isothermas de adsorção de Freundlich e Langmuir

Horizonte	Boro		Boro adsorvido	Boro adsorvido		
	Adicionado	Solução de equilíbrio		Valores observados	Freundlich	Langmuir
	mg L ⁻¹		%	mg kg ⁻¹		
Glei Pouco Húmico						
A	1	0,74	26	1,28	0,97	0,70
	2	1,79	11	1,05	1,65	1,53
	4	3,51	12	2,47	2,46	2,60
	8	7,11	11	4,44	3,74	4,13
C	1	0,74	26	1,28	1,39	1,28
	2	1,54	23	2,29	2,05	2,17
	4	3,37	16	3,15	3,11	3,34
	8	7,11	11	4,44	4,64	4,38
Cambissolo distrófico						
A	1	0,81	19	0,95	1,08	1,09
	2	1,62	19	1,89	1,79	1,91
	4	3,24	19	3,80	2,97	3,09
	8	7,11	11	4,44	5,28	4,65
B	1	0,68	32	1,60	1,45	1,26
	2	1,62	19	1,89	2,51	2,57
	4	3,05	24	4,74	3,75	3,97
	8	6,81	15	5,94	6,22	6,01

Por meio da análise dos dados do somatório do quadrado dos desvios (SQD), calculados a partir das equações em relação aos valores observados, novamente verificou-se melhor ajuste da isoterma de Freundlich, pois, para todas as amostras, o SQD foi menor que valores calculados para a equação de Langmuir (Quadro 4). O maior valor calculado para o SQD foi observado no solo Glei horizonte A para a equação de Langmuir.

Quadro 4. Somatório dos quadrados dos desvios dos valores de adsorção obtidos a partir das equações de Freundlich e de Langmuir em relação aos valores observados

Solo	Horizonte	Freundlich Langmuir	
		— mg kg ⁻¹ —	
Glei Pouco Húmico	A	0,120	1,060
	C	0,008	0,011
Cambissolo distrófico	A	0,040	0,110
	B	0,060	0,160

CONCLUSÃO

1. A equação de Freundlich foi a que melhor ajustou-se para descrever a adsorção de boro nos solos estudados.

LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R.F. Adsorção de boro em podzólico e latossolos paulistas. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1996. 127p. (Tese de Doutorado)

ALMEIDA, D.L. Avaliação de métodos de determinação de fósforo disponível em solos do Estado do Rio de Janeiro. Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1979. 62p. (Tese de Mestrado)

BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. *Soil Sci.*, 29:447-462, 1978.

BARROW, N.J. Testing a mechanistic model. X. The effect of pH and eletrolyte concentration on borate sorption by a soil. *J. Soil Sci.*, 40:427-435, 1989.

BRASIL SOBRINHO, M.O.C. Levantamento do teor de boro em alguns solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1965. 135p. (Tese Livre Docência)

CORREA, A.E.; PAVAN, M.A. & MIYAZAWA, M. Aplicação de boro no solo e respostas do cafeeiro. *Pesq. Agropec. Bras.*, 20:177-181, 1985.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A. & KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:15-20, 1994.

DANTAS, J.P. Boro. In: FERREIRA, M.E.F & CRUZ, M.C.P.C., coords. Micronutrientes na agricultura. Piracicaba, POTAFOS, 1991. p.113-130.

ELRASHIDI, M.A. & O'CONNOR, G.A. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:27-31, 1982.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.

GUNARY, D.A. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *Soil Sci.*, 21:72-77, 1970.

HARTER, R. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:749-752, 1984.

KEREN, R. & GAST, R.G. pH-dependent boron adsorption by montmorillonite hidroxí-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1116-1121, 1983.

MARZADORI, C.; ANTISARI, L.V.; CIAVATTA, C. & SEQUI, P. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1582-1585, 1991.

OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.

PARKS, W.L. & WHITE, J.L. Boron retention by clay humus systems saturated with various cations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 16:298-300, 1952.

PEREIRA, M.G. Formas de Fe, Al, e Mn como índices de pedogênese e adsorção de fósforo em solos do Estado do Rio de Janeiro. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1996. 211p. (Tese de Doutorado)

RAVELLI NETO, A. Caracterização e classificação de uma seqüência de solos da Baixada dos Goytacazes (RJ). Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1989. 188p. (Tese de Mestrado)

SILVA, M.B. Caracterização dos solos em uma toposseqüência no campus da UFRRJ. Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1993. 141p. (Tese de Mestrado)

SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. II The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1174-1182, 1982.