

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CAMPUS SÃO GABRIEL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**CARINE FREITAS BARÃO**

**FRACIONAMENTO DE BORO EM SOLOS DE PLANTIO DE OLIVEIRAS (*Olea europaea* L.) NO SUL DO BRASIL.**

**SÃO GABRIEL**

**2021**

**CARINE FREITAS BARÃO**

**FRACIONAMENTO DE BORO EM SOLOS DE PLANTIO DE OLIVEIRAS (*Olea europaea* L.) NO SUL DO BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Biológicas.

Orientador: Frederico Costa Beber Vieira

**São Gabriel**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

Barão, Carine Freitas

FRACIONAMENTO DE BORO EM SOLOS DE PLANTIO DE OLIVEIRAS (*Olea europaea* L.) NO SUL DO BRASIL./ Carine Freitas Barão. 50 p.

Dissertação(Mestrado)-Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, 2021. "Orientação: Dr. Frederico Costa Beber Vieira".

1. Qualidade Ambiental. 2. Agronomia. 3. Nutrição

**CARINE FREITAS BARÃO**

**FRACIONAMENTO DE BORO EM SOLOS DE PLANTIO DE OLIVEIRAS (*Olea europaea* L.) NO SUL DO BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Biológicas.

Dissertação defendida e aprovada em: 10/09/2021

Banca examinadora:



---

Prof. Dr. Frederico Costa Beber Vieira

Orientador

UNIPAMPA



---

Prof. Dr. André Carlos Cruz Copetti

UNIPAMPA



---

Profa. Dra. Mirla Andrade Weber

UNIPAMPA

Dedico este trabalho aos meus pais Mari e Mario e ao meu noivo Alex, incansáveis apoiadores da minha trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por mais um sonho que se concretiza, que permitiu que isso acontecesse, me dando sempre a força que precisei.

Aos meus pais Mari e Mario, pelos seus conselhos, amor e incentivo, e por todas as oportunidades, a de existir principalmente.

Ao meu noivo Alex, por todo carinho e apoio dedicados a mim ao longo do mestrado.

Ao meu orientador Dr. Frederico Costa Beber Vieira, pela ajuda, ensinamentos, e principalmente pela orientação neste trabalho.

A banca por aceitar o convite para avaliação deste trabalho.

Aos colegas do LABSEF, por todo auxílio prestado durante a realização deste projeto e também pelo acolhimento durante estes anos.

A todos colegas que a pós-graduação me permitiu desfrutar de suas companhias e construir amizades.

Aos meus amigos Rosangela e Diego, pela amizade e carinho dedicados durante esta jornada.

A toda minha família, amigos e colegas que diretamente ou indiretamente contribuíram na minha formação.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

## RESUMO

O boro é um micronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas, portanto, é indispensável entender como o B se comporta no solo para indicar a recomendação de fertilizante. Em solos do RS com pH neutro, corrigidos pela calagem, como os que são cultivados com oliveiras, há dúvidas sobre como os fertilizantes boratados afetam as frações de B do solo e sobre a eficiência do método químico padrão para estimativa de B disponível. Este trabalho objetivou estudar diferentes frações de boro de solos calcariados em pomares de Oliveiras do estado do Rio Grande do Sul, a relação dessas frações com o boro solúvel em três extratores, e a relação destas com propriedades dos solos. Foram coletadas amostras de cinco solos e estas foram submetidas à incubação, por 30 dias, com duas fontes de B, a ulexita e o ácido bórico, além da ausência de adubo boratado. Para avaliar o teor de B disponível, o método padrão de extração por água quente foi comparado com mais dois métodos utilizados internacionalmente para este fim, com  $\text{CaCl}_2$  0,01 M+manitol 0,05 M e HCl 0,05 M. O fracionamento sequencial foi realizado conforme método adaptado de Datta et al. (2002), usando-se extratores específicos a cada forma ou fração. O método de  $\text{H}_2\text{O}$  quente apresentou correlação significativa aos outros dois métodos de extração, embora estes tenham extraído maiores valores de B que a extração por  $\text{H}_2\text{O}$  quente em situações de escassez deste nutriente. O fracionamento químico do B em solos sem adubo boratado mostrou que a maior parte do B (41,5%) está contida na fração ligada a MO, enquanto 23% está como prontamente solúvel. A adição de ambas as fonte de adubo boratado promoveu aumento relativo nas frações mais lábeis de B em detrimento à diminuição percentual de frações menos disponíveis. O percentual de frações lábeis é inversamente proporcional à quantidade de argila e óxidos presentes no solo, sendo que o teor de matéria orgânica dos solos parece ter tido menos efeito no B disponível que a textura e mineralogia. O esquema de fracionamento mostrou-se útil no monitoramento da distribuição e dinâmica das frações B nos solos, mas há dificuldades metodológicas para a estimativa das frações menos lábeis de B nos solos avaliados.

Palavras-Chave: Boro, Fracionamento Sequencial, Oliveira.

## ABSTRACT

Boron is an essential micronutrient for plant development, so it is essential to understand how B behaves in the soil to indicate a fertilizer recommendation. In soils of RS state limed to neutral pH, as those cropped with olive orchards, there are gaps about the ways in which B fertilizers affect B fractions in the soil and about the effectiveness of standard procedure for evaluating available B. This study aimed to quantify B fractions in limed soils from olive orchards of RS state, their relationships with available B from three extraction methods, and their relations with soil attributes. Samples from five soils were taken and incubated for 30 days, unamended and amended with ulexite and boric acid. To assess the B content, the hot water extraction method was compared with two more methods used internationally for this purpose, with 0.01 M CaCl<sub>2</sub> + 0.05 M mannitol (CARTWRIGHT et al., 1983) and HCl 0,05 M. Sequential fractionation was performed according to the method adapted from Datta et al. (2002), using extractors specific to each form or fraction. The hot water method showed a significant correlation with the other two extraction methods, although the two alternative methods had larger B values than B-hot water. B fractionation in non-amended soils pointed the largest B fraction is that linked to organic matter (41.5%), while 23% is readily soluble. Ammendment of both B fertilizers increased labile B forms in detriment of a decrease in relative content of more recalcitrant fractions. The percentage of labile fractions is inversely proportional to the clay and oxides contents in the soils, while organic matter contents seemed to have smaller effect than texture and mineralogy. The fractionation scheme proved to be satisfactory and useful in monitoring the distribution and dynamics of fractions B in soils, but some there are some limitation/difficulties for estimation of recalcitrant fractions of B in the evaluated soils.

Keywords: Boron, Sequential fractionation, Oliveira.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fluxo para o fracionamento químico sequencial de B em solos. ....	16
Figura 2 – Correlação do teor de B disponível por diferentes soluções extratoras (H <sub>2</sub> O quente, CaCl + Manitol e HCl).....	20
Figura 3 – Distribuição por tipo de solo e fração nos solos controle, adubado com ulexita e adubado com ácido bórico.....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização dos pomares avaliados e seus respectivos tipos de solo .....	12
Tabela 2 – Valores de pH-H <sub>2</sub> O dos solos após incubação por 30 dias com duas fontes de adubo boratado.....	17
Tabela 3- Mineralogia do solo, textura e carbono orgânico total (COT).....	19
Tabela 4- Teor de Boro em solos submetidos ao fracionamento químico sequencial após adição de adubos boratados e incubação por 30 dias.....	25
Tabela 5- Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de Boro do fracionamento sequencial e atributos físicos e químicos de solos (n=11) do tratamento controle (sem adubação de Boro).....	29

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Boro na nutrição das plantas.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Boro no solo.....</b>	<b>3</b>
<b>2.3 Boro na adubação de Oliveiras .....</b>	<b>9</b>
<b>3 HIPÓTESE GERAL E ESPECÍFICAS .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Hipótese geral.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Hipóteses específicas.....</b>	<b>11</b>
<b>4 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS .....</b>	<b>11</b>
<b>4.1 Objetivo geral.....</b>	<b>11</b>
<b>4.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>11</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>12</b>
<b>5.1 Localização e caracterização das áreas de coleta de solo.....</b>	<b>12</b>
<b>5.2 Coleta de solos, tratamento e análises químicas.....</b>	<b>13</b>
<b>5.3 Incubação do solo.....</b>	<b>14</b>
<b>5.4 Fracionamento do Boro nas amostras de solo incubadas.....</b>	<b>14</b>
<b>5.5 Análise estatística.....</b>	<b>16</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>30</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>32</b>
<b>9 ANEXOS .....</b>	<b>39</b>
<b>10 APÊNDICE.....</b>	<b>40</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O boro é um dos sete micronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas. Este elemento participa de inúmeros processos metabólicos das plantas, afetando reações iônicas, metabólitos em geral e transporte de hormônios, além de ser importante na estrutura e funcionamento de paredes celulares e membranas. O abastecimento de boro às plantas se dá essencialmente via sistema radicular, estando sua absorção na dependência do fornecimento do elemento.

Nos solos do sul do Brasil, o teor natural de B é suficiente para nutrir uma grande parte das espécies de plantas cultivadas comercialmente, não apresentando resposta à fertilização com este nutriente. No entanto, o requerimento de B é bastante variado entre as espécies. Além disso, normalmente há uma faixa estreita entre o limite de escassez do nutriente e o limite de toxidez por excesso do mesmo na planta. Para as espécies mais exigentes em B, a fertilização com B nos solos brasileiros é normalmente necessária e, para que seja bem feita, deve ter o respaldo científico para recomendação da dose mais adequada.

O entendimento de como o B se comporta no solo é crucial para balizar a recomendação do fertilizante, a fim de que a demanda deste nutriente para a planta seja adequadamente suprida, aumentando o retorno econômico e diminuindo riscos ambientais. Sabe-se que algumas características de solo afetam a disponibilidade do B presente no solo para as plantas, com destaque para a textura, mineralogia, pH e matéria orgânica.

O método clássico da extração de B por água quente é eficiente para estimar a quantidade de B disponível para a maioria das culturas na maioria dos solos. No entanto, novos estudos são necessários para refinar o estado atual de conhecimento sobre a disponibilidade e sobre a avaliação de B em solos com características contrastantes no sul do Brasil.

Neste sentido, algumas lacunas podem ser destacadas. Uma delas é a comparação entre o método de extração de B pela água quente com outros métodos de análise de B disponível, bem como com métodos de fracionamento de B que permitam quantificar as distintas formas de B presentes no solo, considerando solos com distintas características mineralógicas. O fracionamento sequencial de B consiste em utilizar uma sequência de extratores que inicialmente retiram as formas de B mais lábeis e, gradativamente, extraem formas de B tidas como pouco lábeis ou não disponíveis. A comparação entre métodos fornece indicativos de quais formas de B presentes podem estar “alimentando” as formas de B lábeis para as plantas. Entretanto, comparando fertilizantes com B em forma solúvel vs.

pouco solúvel, há diferença de quanto de B se liga fortemente tornando-se indisponível para as plantas? Como a mineralogia do solo vai afetar isso? A disponibilidade de B extraído por água quente segue sendo uma boa estratégia para estimar a disponibilidade de B, após aplicação ao solo de fontes de B com diferentes velocidades de solubilização? Estudo recente no RS aponta que o B é um dos principais limitantes químicos para o cultivo de oliveiras, sugerindo que o nível crítico do elemento no solo deva ser maior do que o atualmente preconizado. Tal constatação pode estar relacionada às formas como o B se encontra no solo, se a oliveira tem capacidade de extração deste nutriente a partir de formas químicas diferentes das outras culturas. Assim, o estudo do fracionamento químico do B no solo se torna uma ferramenta interessante para conhecer melhor o que acontece com o nutriente após ser acrescentado a solos de diferentes texturas e mineralogias do sul do Brasil.

Este trabalho teve como objetivo estudar a distribuição das diferentes frações de boro em amostras de diferentes solos com culturas de Oliveiras do estado do Rio Grande do Sul, bem como a relação dessas frações com o boro solúvel em três extratores, usados como índice de disponibilidade para as plantas, e com algumas propriedades dos solos.

## **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Boro na nutrição das plantas**

O boro (B) é um não metal essencial para o desenvolvimento das plantas, pois sem ele as plantas não completam seu ciclo reprodutivo. A deficiência do mesmo nas plantas ocasiona alterações fisiológicas (HANSCH E MENDEL, 2009), químicas e biológicas, cujos efeitos não ocorrem de forma direta e sim secundárias (BROADLEY *et al.*, 2012).

A natureza química do boro possibilita uma ampla variedade das funções biológicas, no entanto, essas funções não são completamente entendidas. Na composição fisiológica vegetal, o boro apresenta envolvimento em três diferentes contextos, como na composição estrutural da parede celular, atribuições na membrana plasmática e em funções metabólicas. (BOLAÑOS *et al.*, 2004).

Dentre as funções do boro nas plantas, as mais importantes estão na construção da parede celular, sistema reprodutor, aumento dos botões florais e frutos, proteínas, transportes de açúcares, respiração, metabolismo de RNA (CAMACHO E GONZALEZ, 2008; CAMACHO *et al.*, 2015). Além disso, está associado com o transporte de fósforo através de membranas, adequado funcionamento da ATPase e também absorção de potássio (BLEVINS E LUKASEWSKI, 1998). Dentre essas funções, seu papel no crescimento radicular é, sem dúvida, um dos mais importantes. Na etapa reprodutiva, o B se destaca como essencial para a

formação do tubo polínico e, por isso, a escassez de B pode promover baixa fecundação do óvulo após a polinização.

Segundo Boaretto *et al.*, (2011), plantas com deficiência em fósforo, em muitos casos encontram-se com deficiência de boro, e essa deficiência ocorre em solos com baixo teor de argila.

O teor total de boro nas plantas sofre variação de acordo com a espécie e com o tipo de solo onde a planta é cultivada. De modo geral, espécies dicotiledôneas exigem maiores quantidades do nutriente do que monocotiledôneas. A mobilidade e redistribuição de B nas plantas geralmente são baixas e são dependentes da espécie vegetal.

Os sintomas de deficiência em boro aparecem primeiramente nas folhas novas e nas regiões terminais, como raízes e meristema, além disso, queda excessiva de frutos novos.

## 2.2 Boro no solo

A disponibilidade de B no solo depende principalmente dos processos de sorção (adsorção, dessorção, quimiossorção), mineralização, imobilização, dissolução e precipitação.

O B é muito reativo para ocorrer no seu estado livre. Porém, pode ser encontrado combinado em diversos minerais, como o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )(solúvel em água), ulexita ( $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )(solubilidade parcial em água), boracita ( $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ )(baixa solubilidade em água, solúvel em HCl) e a colemanita ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )(baixa solubilidade em água), que são os mais utilizados na agricultura (BOARETTO,2006).

A atividade do boro na solução do solo é o principal fator que define a sua absorção pelas plantas, que por sua vez, depende das reações de adsorção com os óxidos de ferro e alumínio, minerais de argila, matéria orgânica, carbonato de cálcio e de magnésio. Além do mais, existem inúmeros fatores que interferem na disponibilidade do B e na extensão da adsorção de B no solo, que são: pH da solução, textura do solo, umidade e temperatura do solo (GOLDBERG,1997).

Dentre estes fatores, um dos que mais afeta a disponibilidade de B nos solos é o pH, pois com o aumento do mesmo na solução do solo, geralmente um pH acima de 6,5, ocorre o aumento da alcalinidade, fazendo com que o boro fique menos disponível para as plantas (BERGER E TROUG,1945). A espécie de Boro predominante na solução do solo entre pH 5 a 9 é a molécula não ionizada de  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  que, por ter carga neutra, é menos adsorvida e mais facilmente lixiviável. À medida que o pH se eleva, tanto a forma de B quanto os sítios de troca do solo se alteram. O desenvolvimento máximo dos sítios de adsorção ocorre a um pH equivalente à constante de dissociação ( $\text{pK}_a$ ) do ácido bórico, aproximadamente 9,2, onde

ocorre a hidrolização do boro, passando a molécula  $\text{H}_4\text{BO}_4^-$  ou pentahidroxiborato, também expressa como  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ .

Com o aumento do pH, a concentração de  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  aumenta rapidamente, assim como a quantidade de B adsorvido, fator este devido à afinidade relativamente forte das argilas, principalmente com óxidos de Fe e Al. O B apresenta maior mobilidade vertical no perfil de solos ácidos (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2012) porque, como acima citado, nos valores de pH destes solos, este nutriente é encontrado predominantemente na solução do solo como  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$ . E esta forma neutra é quimicamente adsorvida com menor intensidade aos componentes sólidos do solo do que sua forma aniônica  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , o que proporciona baixa na atividade do elemento na solução do solo devido a adsorção desta forma de boro às áreas externas dos minerais de argila e hidróxidos de alumínio. Também é observado que a quimissorção de B aumenta com a diminuição da acidez do solo (SOARES *et al.*, 2005; ROSOLEM E BÍSCARO, 2007) até valores de pH próximos a 9,0 (COMMUNAR E KEREN, 2006). Esse comportamento é semelhante à adsorção química de cátions no solo. Pavan e Correa (1988) em estudo também constataram uma maior taxa de adsorção detectada no intervalo de pH entre 6,5 e 8,0, resultado este em consequência com o aumento do número ativo de sítios de adsorção e pela maior dimensão do íon borato ( $\text{H}_4\text{BO}_4^-$ ) em relação ao ácido bórico molecular ( $\text{H}_3\text{BO}_3^0$ ).

A maioria das culturas cultivadas no sul do Brasil requerem solos com pH neutro e, em geral, acima de pH 5,5 já é suficiente pois há baixa probabilidade de haver toxidez por  $\text{Al}^{3+}$  às raízes. No entanto, algumas culturas como a Oliveira se adequam melhor em solos com pH mais elevado. Na região do Mediterrâneo, região de origem das oliveiras, esta espécie é cultivada em solos calcários, com valores de pH neutros a alcalinos (pH natural >7,0). Porém, os solos brasileiros são ácidos (pH natural entre 4,5 e 5,5), incluindo os do Rio Grande do Sul. No estado do RS, onde a olivicultura tem se expandido significativamente, verifica-se que o pH dos solos de muitos pomares foi corrigido a valores acima de 6,5 (BENDER *et al.*, 2018). No mesmo trabalho, os autores verificaram que a quantidade de B necessária para que as oliveiras atingissem rendimento relativo elevado era muito superior ao atual limite crítico estabelecido para as culturas em geral no sul do Brasil (CQFS – RS/SC, 2016). Embora a quantidade de B disponível indicada pelo método de extração de água quente esteja teoricamente adequado, considerando o nível crítico de 0,3 mg B  $\text{kg}^{-1}$  solo, no estudo de Bender *et al.* (2018) as oliveiras precisaram de cerca de 1,6 mg B  $\text{kg}^{-1}$  para obter 100% do rendimento relativo de frutos. Tal discrepância pode ter relação com o efeito do pH mais alcalino recomendado para as oliveiras. Afinal, a maior necessidade de B observada por

Bender et al (2018) poderia ser atribuído a três possíveis razões: 1. As oliveiras são mais exigentes em B que a maioria das plantas e, neste caso, o nível crítico de B no solo deveria ser revisto; 2. O pH do solo mais elevado faz com que o método de extração de B por água quente não represente o teor de B realmente disponível para as plantas; e 3. Altas quantidades de cálcio (e/ou magnésio) poderiam fazer com que a necessidade de B seja maior, para que o B possa manter duas funções fisiológicas na planta adequadamente.

Outro fator que pode interferir na disponibilidade de B para os solos está relacionado a sua textura, pois, solos de textura mais grosseira, ou seja, solos mais arenosos geralmente tem menor capacidade de retenção de B sob condições elevadas de precipitação ou irrigação, fazendo com que o mesmo possa ser mais facilmente lixiviado quando comparado a solos de textura mais fina (solos argilosos), quando a mobilidade é quase nula fazendo com que haja maior adsorção e disponibilidade do nutriente (GUPTA, 1968). Sendo assim, solos de textura grosseira normalmente contêm menos B disponível do que os solos de textura mais fina, vindo a ocasionar a deficiência de B frequentemente em plantas que crescem em solos mais arenosos (GUPTA, 1968). O autor também observou que teores de boro total e solúvel em água quente foram superiores nos solos de textura fina em comparação a solos de textura arenosa, onde houve uma menor recuperação do boro adicionado ao solo.

A mineralogia é considerada um fator dominante que afeta o suprimento de B do solo e, neste assunto, há alguns estudos clássicos na literatura que serão citados abaixo. Solos são bastante variáveis em B e conteúdo de minerais formadores de argila, e, portanto, tem um efeito fundamental sobre a disponibilidade de B. Em geral, solos derivados de rochas ígneas, e aqueles em regiões tropicais e temperadas do mundo, têm concentrações de B muito mais baixas que os solos derivados de rochas sedimentares, e aqueles de regiões áridas ou semiáridas (HO, 2000).

Dentro dos aspectos mineralógicos, cabe destacar que solos oxídicos tendem a apresentar maior adsorção de B do que solos menos intemperizados, com baixo teor de óxidos. Os óxidos de ferro e alumínio desempenham um mecanismo considerado uma troca de ligações com grupos hidroxila (BINGHAM *et al.* 1971). Essa troca de ligações com grupos hidroxila tornam os ânions adsorvidos especificamente em superfícies minerais, onde o composto de boro desloca uma hidroxila da superfície do hidróxido e forma compostos covalentes. Este mecanismo realiza-se tanto na superfície dos óxidos e hidróxidos, bem como nas arestas quebradas dos minerais de argila (CAMARGO, 1991).

A adsorção de B é maior em sólidos recentemente precipitados e diminuídos com o envelhecimento devido ao aumento da cristalinidade (SIMS E BINGHAM, 1968). A adsorção

de boro por grama tende a ser maior para os óxidos de alumínio do que para os óxidos de ferro (GOLDBERG E GLAUBIG, 1985; SIMS E BINGHAM, 1968). Isso provavelmente se deve à maior área de superfície dos óxidos de alumínio, uma vez que a adsorção por metro quadrado foi semelhante em magnitude para o alumínio e óxidos de ferro (GOLDBERG E GLAUBIG, 1985). O Fe e o Al presentes na entrecamadas como recobrimento ou até como impureza ampliam consideravelmente a quantidade de boro adsorvido em minerais de argila (GUPTA et al., 1985).

Além dos óxidos, os argilominerais não oxídicos da fração argila também podem adsorver o B, sendo que o pH afeta de distintas formas a adsorção em cada tipo de argilomineral. Em geral, a ordem crescente de adsorção de B por argilominerais por grama é: caulinita, montmorilonita e illita (SIMS E BINGHAM, 1967). A taxa de adsorção de B nos argilominerais consiste em uma reação de adsorção rápida e fixação lenta (KERREN *et al.*, 1981).

A adsorção de boro por argilominerais é considerada um processo de duas etapas. Inicialmente, o B é adsorvido na superfície exposta das partículas do mineral de argila e, posteriormente, pode migrar e se incorporar estruturalmente em sítios tetraédricos substituindo o silício estrutural e alumínio (COUCH E GRIM, 1968). O mecanismo de adsorção de B é considerado uma troca de ligante com a superfície de grupos hidroxila nas bordas das partículas de argila (COUCH E GRIM, 1968; GOLDBERG *et al.*, 1993).

A aplicação de calcário causa uma maior fixação de B pelos solos devido ao aumento do pH da solução do solo. O carbonato de cálcio além do efeito ocasionado no pH do solo, também executa uma importante superfície de adsorção de B em solos calcários (GOLDBERG E FORSTER, 1991). Quanto menor o teor de B no solo, mais significativo é o efeito da calagem no aumento da adsorção do elemento.

Já a matéria orgânica é um constituinte que afeta a disponibilidade de B, pois a mesma adsorve mais o nutriente do que os constituintes minerais do solo. Para manter níveis adequados de B e fornecer novamente para a solução do solo, a matéria orgânica se decompõe, logo, solos com um teor baixo de matéria orgânica possuem uma capacidade de suprimento de boro reduzida (GU E LOWE, 1990).

A matéria orgânica (MO) é o depósito da maioria dos nutrientes no solo e é conhecida por melhorar a saúde do solo e disponibilidade de nutrientes para as plantas. Muitos pesquisadores sugeriram que o nível de matéria orgânica do solo (MOS) influencia a biodisponibilidade de nutrientes. O boro pode se ligar a MO ou aos carboidratos liberados durante a humificação. Boro associado a coloides húmicos é o principal reservatório de B para

o crescimento das plantas na maior parte dos solos agrícolas. No entanto, há informações limitadas sobre o papel da MO em nutrição de B. A evidência mais forte de que a MO afeta a disponibilidade de B é derivada de estudos que mostram uma correlação positiva entre os níveis de MOS e a quantidade de B solúvel em água quente (RAZA *et al.*, 2002; SHAFIQ *et al.*, 2008). Embora o B presente na MOS não esteja imediatamente disponível para plantas, este constitui uma fonte importante de B disponível quando é liberado através da mineralização (GUPTA *et al.*, 1985).

Altas concentrações de B são geralmente encontradas nos solos que foram formados a partir de material de origem que contenham xisto. Solos derivados de granito ácido e outras rochas ígneas, depósitos sedimentares de água doce, e em solos de textura grossa com baixo teor de matéria orgânica foram relatados com baixas concentrações de B (LIU *et al.*, 1983). A biodisponibilidade do boro também é reduzido em solos derivados de cinzas vulcânicas e em solos ricos em óxidos de alumínio (Al) (BINGHAM *et al.*, 1971). Solos ao longo da costa do mar, bem como aqueles derivados de lamito são geralmente enriquecidos com B. Por outro lado, solos lateríticos e solos derivados de arenito, ardósia ou calcário cristalino não contêm muito B.

Portanto, as principais causas para a ocorrência da deficiência por boro são os baixos teores no solo, solos formados a partir de rochas ígneas ou sedimentares, solos ácidos ou alcalinos, baixos teores de matéria orgânica e calagem mal feita ou excessiva.

### **2.3 Boro na adubação de Oliveiras**

A oliveira (*Olea europaea*, Linnaeus, 1753), originária da região do Mediterrâneo, pertencente à família *Oleaceae*, é a única espécie que possui frutos comestíveis e adapta-se melhor em regiões de clima tropicais e temperado (BARRANCO *et al.*, 2008).

O Brasil é um dos maiores importadores de produtos derivados de oliveira, superado pelos Estados Unidos e países Europeus (COUTINHO *et al.*, 2015). A oliveira foi introduzida na maioria dos estados brasileiros, ocorrendo com mais frequência nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (COUTINHO *et al.*, 2009).

Estima-se que o cultivo de oliveira abrange, aproximadamente, 10000 hectares nos estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo. De acordo com Alba *et al.* (2014), o Rio Grande do Sul possui as condições climáticas exigidas pela cultura, pois raramente as temperaturas ultrapassam os 40°C no verão e no inverno, a temperatura varia entre 3°C a 15°C, ótima para o desenvolvimento das oliveiras.

Entretanto, estudos com oliveiras ainda são incipientes no Brasil. Desse modo, são necessários estudos que estabeleçam os procedimentos a serem implementados nas áreas de cultivo, como produção de mudas, métodos de plantios, tratos culturais, controle fitossanitários, colheita e entre outros.

O cultivo das oliveiras se adapta em solos arenosos e bem drenados, com textura média, altas concentrações de cloretos, boro e carbonato de cálcio (COUTINHO *et al.*, 2015), evitando solos ácidos. No RS muitas vezes é cultivada em solos com textura mais arenosa e com baixa MO e baixa CTC. Portanto, uma fonte menos solúvel de B favoreceria menores perdas por lixiviação. Porém, pouco se sabe sobre o comportamento de diferentes fontes de adubos de B nas formas que este nutriente permanecerá no solo. Segundo as literaturas, para melhorar as condições químicas do solo, é recomendado apenas adubação, por ser a oliveira pouco exigente em nutrientes, exceto o B que demanda maiores quantidades que outras culturas (COUTINHO *et al.*, 2009).

Por ser exigente em B, a oliveira se apresenta como sendo mais tolerante ao excesso deste elemento comparada a outras espécies frutícolas (FERNÁNDEZ-ESCOBAR, 2008). Devido à participação no transcurso de fertilização, a carência de B pode vir a acarretar no baixo pegamento da florada, má-formação de grãos em cereais e esterilidade masculina nos frutos da cultura. Com períodos de seca e aumento do pH do solo, ocorre uma diminuição da disponibilidade de B neste período, pois a MO é uma importante fonte de B, portanto, por sua função em tecidos em crescimento e sua mobilidade limitada, o suprimento de B deve ser contínuo ao longo da vida da planta (EPAMIG, 2012). Como discutido anteriormente, os solos do RS são ácidos (pH natural entre 4,5 e 5,5), tornando-se solos limitantes na disponibilidade de nutrientes para absorção dos mesmos pelas plantas, por isso, como a cultura requer alto pH do solo para ter condições químicas adequadas, ainda estão sendo feitos estudos e ao longo da obtenção destes dados, as recomendações cujos efeitos na olivicultura já são conhecidos para melhoria nas condições químicas do solo para cultivo de oliveiras são a calagem (correção da acidez) e adubação (COUTINHO *et al.*, 2009).

As dúvidas relacionadas à adubação com B em oliveiras foi o principal motivador do presente estudo; e embora não se tenha analisado oliveiras especificamente, os solos utilizados no estudo foram obtidos predominantemente de pomares de oliveiras representativos do Sul do Brasil.

### **3. HIPÓTESE GERAL E ESPECÍFICAS**

#### **3.1 Hipótese geral**

A determinação das formas de B do solo para as plantas é afetada pelas características do solo, pela solubilidade do fertilizante com B e pelo método de extração deste nutriente na análise química laboratorial.

#### **3.2 Hipóteses específicas**

A predição da quantidade de B disponível no solo para as plantas utilizando a extração pelo método de água quente é semelhante a outros métodos de extração de B disponível possíveis, independente das características de solo e do nível de B existente.

A solubilidade do fertilizante com Boro afeta a distribuição das formas de B no solo, sendo que quanto mais solúvel for o fertilizante, menor é a recuperação de B em frações lábeis após a incubação do solo com o fertilizante.

### **4. OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS**

#### **4.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do estudo é avaliar o efeito de características do solo e da solubilidade de fertilizantes com B sobre a labilidade deste elemento em solos contrastantes e representativos da produção de oliveiras no estado do RS.

#### **4.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a capacidade de predição de B disponível pelo método clássico de extração com água quente, comparando-o a outros dois métodos de extração com ampla adoção internacional (método da extração por Manitol e pelo Ácido Clorídrico), através de correlações;
- Estimar quais formas de B não lábeis do solo poderiam estar sendo extraídas equivocadamente pela extração de B lábil por água quente;
- Avaliar, através de fracionamento químico sequencial de B, quais formas de B no solo são alimentadas pela adubação com fontes solúveis e pouco solúveis de fertilizantes minerais contendo B, em solos com características contrastantes.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Localização e caracterização das áreas de coleta de solo

O estudo foi realizado utilizando solos coletados de três municípios, visando obter distintas texturas e mineralogias: Caçapava do Sul, São Gabriel e São Luiz Gonzaga. Os dois primeiros municípios estão localizadas em regiões consideradas recomendáveis para o cultivo de oliveira, segundo o zoneamento edafoclimático do RS (ALBA *et al.*, 2014). O terceiro município foi acrescentado para envolver a participação de um solo mais argiloso e oxídico no estudo.

De acordo com a classificação de Koppen, o clima dos municípios são todos do tipo Cfa subtropical úmido. Estas regiões apresentam chuvas durante todos os meses do ano e temperaturas superior a 22°C no mês mais quente e superior a 3°C no mês mais frio (KUNCHTNER; BURIOL 2001).

A caracterização do solo das amostras estão apresentados na tabela 1.

### 5.2 Coleta de solos, tratamento e análises químicas

Para a condução do estudo foram coletados solos de quatro pomares de oliveira, dois situados em Caçapava do Sul e os outros dois na cidade de São Gabriel, além de área de lavoura de grãos em São Luiz Gonzaga, cultivada em sistema de semeadura direta há mais de 20 anos.

Para a coleta de solos nos pomares, primeiramente foram selecionadas e georreferenciadas árvores representativas de cada pomar selecionado (Tabela 1).

Em seguida, para cada oliveira, amostras de solo foram tomadas a um metro do tronco, sendo um ponto sobre a linha de plantio e outro na entrelinha, nas camadas de 0 a 20 cm de profundidade, totalizando, portanto, duas subamostras por árvore. As duas subamostras foram misturadas para constituir uma única amostra para o estudo. O solo de São Luiz Gonzaga foi coletado em cinco pontos que constituíram uma amostra composta, também na camada 0-20 cm. Todas as amostras foram obtidas com pá-de-corte, através da abertura de trincheiras.

As amostras de solo foram secas ao ar, moídas e peneiradas em malha de 2 mm para posteriores análises químicas.

Os solos foram analisados no laboratório de solos e ecologia florestal da UNIPAMPA quanto ao pH-H<sub>2</sub>O, conforme Tedesco *et al.* (1995). Para a determinação do carbono orgânico total (COT) utilizou-se o método colorímetro após oxidação por dicromato de potássio

(NELSON e SOMMERS, 1996). Já a textura do solo foi feita de acordo com a padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil encontradas em Almeida (2012) .

A composição mineralógica da fração Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) foi determinada no laboratório de mineralogia da UFRGS por DRX em aparelho D2 PHASER da Bruker, equipado com detector rápido linear (do tipo LYNXEYETM) e software de análise (DIFFRAC.SUITE™). Os dados nos difratogramas foram obtidos através do programa Diffract Suite Eva, enquanto a interpretação dos resultados foi realizada com base nas tabelas contidas em Brindley and Brown (1980).

**Tabela 1-** Localização dos pomares avaliados e seus respectivos tipos de solo

Pomar/fazenda		Identificação	Solo	Município	Coordenadas	Elevação (metros acima do nível do mar)		
1	1	Argissolo Vermelho Distrófico típico (U.M. São Pedro)	São Gabriel-RS	30°04'07,64"S, 54°27'48,74"O	132			
	2					São Gabriel-RS	30°04'06,76"S, 54°27'44,52"O	138
	3							
2	4	Luvisolo Crômico Pálico abruptico (U.M. Caldeirão)	Caçapava do Sul-RS	30°37'26,90"S, 53°20'44,33"O	160			
	5					Caçapava do Sul-RS	30°37'31,21"S, 53°20'43,64"O	160
	6							
3	7	Neossolo Regolítico	Caçapava do Sul-RS	30°24'46,91"S, 53°27'02,53"O	249			
	8					Caçapava do Sul-RS	30°24'53,06"S, 53°26'51,19"O	246
4	9	Planossolo Háplico Eutrófico (U.M. Vacacaí)	São Gabriel-RS	30°19'31,81"S, 54°21'58,69"O	99			
	10					São Gabriel-RS	30°19'17,27"S, 54°21'59,24"O	99
5	11	Latossolo Vermelho Distroférico típico (U.M. Santo Ângelo)	São Luiz Gonzaga- RS	28°25'28,43"S, 54°57'48,64"O	236			

### 5.3 Incubação do solo

Para avaliar o comportamento da adição de Boro via fertilizantes em distintos solos, realizou-se um procedimento de incubação. Em triplicata, 300g de amostra de solo de cada ponto foram incubadas em sacos plásticos por 30 dias, sob três diferentes situações: solo natural (testemunha), solo com fonte de B solúvel (2,75 mg de ácido bórico) e solo com fonte de B pouco solúvel (6 mg de ulexita). As quantidades de cada fertilizante foram determinados a fim de fornecer 1,6 mg B solúvel por kg de solo, baseado no nível crítico de B no solo para oliveiras estimado por Bender (2018). Na montagem da incubação, os fertilizantes, quando presentes, foram homogeneizados no solo e a umidade de cada solo foi ajustada em 80% da capacidade de campo pela adição de água destilada. A umidade da capacidade de campo de cada solo foi previamente determinada (Apêndice 1). A cada 3 dias, o solo era revolvido e a umidade era corrigida a 80% da capacidade de campo.

Após o período de incubação, as amostras foram secas ao ar, destorroadas manualmente e peneiradas em peneira de 2 mm de malha.

### 5.4 Fracionamento do Boro nas amostras de solo incubadas

As amostras incubadas foram submetidas a análises de Boro por extrações simples e extrações sequenciais.

Para avaliar o teor de B considerado disponível, o método padrão de extração por água quente foi comparado com mais dois métodos utilizados internacionalmente para este fim. Pelo método da água quente, o B disponível foi extraído com  $\text{CaCl}_2$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  conforme adaptação de Reis *et al.* (2006). Nos outros dois métodos utilizou-se  $\text{CaCl}_2$  0,01 M + manitol 0,05 M (CARTWRIGHT *et al.*, 1983) e HCl 0,05 M (PONNEMPERUMA *et al.*, 1981) como extratores. Nos três casos, o B foi determinado por espectrofotometria utilizando o método da Azometina-H (BINGHAM, 1982)

O fracionamento sequencial foi realizado conforme método adaptado de Datta *et al.* (2002), usando-se extratores específicos a cada forma ou fração. Primeiramente foram pesadas 5 gramas de solo em duplicata, em tubos de polietileno-centrifugador de 50 ml (tipo Falcon). As extrações sequenciais foram realizadas nestas amostras de solo da seguinte sequência:

**B solúvel:** Foi adicionado 10 ml de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M e agitado durante 16 h (HOU *et al.*, 1994, 1996). Após centrifugação a 10.000 rpm durante 30 min, a solução sobrenadante foi filtrada

através do papel filtro (Milipore-Ø 0,42 µm). A determinação do boro foi feita através da utilização da Azometina-H (BINGHAM, 1982).

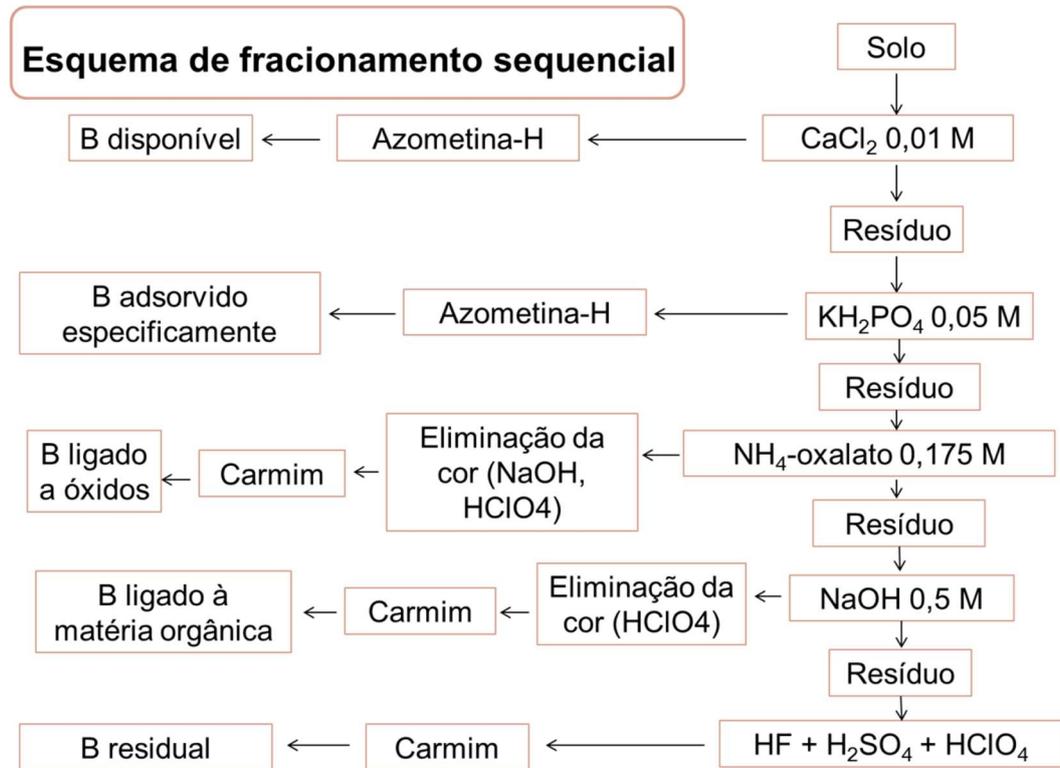


Figura 1: Fracionamento químico sequencial

**B especificamente adsorvido:** No resíduo de solo do passo anterior foi extraído B com 10 mL de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,05 M por agitação durante 1 h (HOU et al., 1994, 1996). Após a centrifugação, o B foi quantificado no sobrenadante límpido pelo método da Azometina-H.

**B associado aos óxidos:** No resíduo de solo do passo anterior foi extraído B com 20 ml de  $\text{NH}_4$ -oxalato 0,175M, pH 3,25 (HOU et al., 1994, 1996; JIN et al., 1987; McLAREN E CRAWFORD, 1973) por agitação durante 4 h (HOU et al. 1994, 1996) e determinado pelo método do Carmin (SPARKS, 1996).

**B dependente da matéria orgânica:** A extração do passo anterior com oxalato foi tratada com 20 mL de NaOH 0,5 M por agitação por 24 h, seguida de filtração (Milipore-Ø 0,42 µm). Por conseguinte, foram adicionados 14 ml de alíquota num copo de teflon para destruir a matéria orgânica e seguirá o mesmo procedimento descrito no caso da fração ligada ao óxido .O volume final foi feito até 7 ml. Após centrifugação das amostras a 10.000 rpm por 15 min, B no sobrenadante foi determinado com carmin.

**B total:** determinado pela soma de cada fração definida sequencialmente. Devido às limitações da pandemia do Sars-Cov2 em relação às análises laboratoriais, esta etapa não foi realizada no estudo.

### **5.5 Análise estatística**

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística para fornecer informações sobre os meios e variabilidade de B dentro de cada fração. A análise de correlação simples é usada para estimar as correlações entre as diversas frações B e as características físicas e propriedades químicas. Diferenças entre os teores médios das frações B de ambos os procedimentos de extração separados e sequenciais foram avaliados por um teste t.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição dos fertilizantes com Boro não afetou o pH das amostras de solo em relação ao solo controle após o período de incubação (Tabela 2). Este resultado era esperado, uma vez que os fertilizantes ulexita e ácido bórico foram adicionados em quantidade relativamente pequena ao solo e, assim, o poder tampão de cada solo acaba predominando. A ulexita não apresenta reação ácida ou alcalina em sua dissolução, mas o ácido bórico, por ter tratamento com ácido para aumentar a solubilidade, tem uma reação ácida na sua dissolução no solo (GOLDBERG, 1997). No entanto, entre as duas fontes de fertilizante, tampouco se verifica uma tendência clara de mudança de pH. Esta ausência de diferença de pH é importante para a interpretação dos resultados das análises de fracionamento de B, pois pode-se inferir que as diferenças nas frações de B promovidas pelos fertilizantes ulexita e ácido bórico, dentro de uma mesma amostra de solo, não se deve a uma possível mudança de pH pelo fertilizante.

**Tabela 2-** Valores de pH-H<sub>2</sub>O dos solos após incubação por 30 dias com duas fontes de adubo boratado.

Amostra	Controle	Ulexita	Ácido Bórico
1	6,13	6,00	6,18
2	6,65	6,88	6,76
3	6,88	6,72	6,75
4	6,90	6,97	7,06
5	7,02	7,22	7,35
6	6,83	6,97	6,85
7	6,18	6,54	6,56
8	5,82	6,08	5,90
9	7,11	7,40	7,19
10	6,80	7,00	7,01
11	4,61	4,69	4,64

No geral, os solos apresentaram pH neutro, com a maioria das amostras apresentando pH entre 6,5 e 7,0. Por ser a oliveira uma espécie sensível à acidez, o pH de referência do solo da camada arável para a cultura é 6,5 (CQFS-RS/SC, 2016). Portanto, a maioria dos solos apresenta pH adequado para o desenvolvimento de oliveiras. O único dos solos avaliados que apresenta-se ácido, abaixo de 5,5 e portanto passível de toxidez por  $\text{Al}^{+3}$  no sistema radicular, é o Latossolo.

Como ressaltado na introdução, o pH do solo tem um efeito direto sobre as formas minerais de B predominantes na solução do solo. As duas formas principais são o  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  e o  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Na medida que o pH do solo se eleva, há tendência de diminuir a primeira forma em detrimento do aumento da segunda, sendo que o  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  passa a predominar em pH acima de 8,5, dependendo da salinidade (GOLDBERG *et al.*, 2005). Na forma aniônica, a presença de carga elétrica do  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  promove aumento na adsorção do íon aos colóides do solo, diminuindo a disponibilidade de B para as plantas. No entanto, mesmo na forma de  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  a adsorção é maior em pH mais elevado. Há relato de estudos feitos com carvão ativado em água destilada, onde o pH ótimo para remoção de  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  foi 7,8 (CHOI E CHEN, 1979). Os autores destacam que a adsorção do B depende não somente da forma de B predominante na solução, mas também dos sítios de carga existentes e do material adsorvente.

**Tabela 3- Mineralogia do solo, textura e carbono orgânico total (COT)**

Amostra	Solo	Mineral predominante *	Textura do solo			Classificação	Carbono orgânico total
			Areia	Argila	Silte		
			----- g kg <sup>-1</sup> -----				g kg <sup>-1</sup>
1	Argissolo Vermelho Distrófico	Quartzo como mineral	805	54	140	Areia franca	10,38
2	típico (U.M. São Pedro)	predominante	815	49	135	Franco arenosa	10,57
3			825	45	129	Franco arenosa	7,60
4	Luvisso solo Crômico Pálico	Concentração intermediária	864	52	83	Areia franca	13,45
5	abrupto (U.M. Caldeirão)	de minerais primários	830	53	116	Areia franca	10,84
6			816	41	141	Areia franca	7,43
7	Neossolo Regolítico	Concentração elevada de	779	65	155	Areia franca	18,84
8		minerais primários **	733	86	180	Franco arenosa	22,44
9	Planossolo Háptico Eutrófico	Concentração intermediária	349	70	579	Franco siltosa	15,52
10	(U.M. Vacacaí)	de minerais primários ***	282	123	593	Franco siltosa	19,47
11	Latossolo Vermelho	Predomínio de material	101	619	278	Argilosa	20,13
	Distroférrico típico (U.M. Santo Ângelo)	caulinítico/oxídico					

\* Os difratogramas de raio X com a identificação dos minerais encontrados estão apresentados nos apêndices da dissertação;

\*\* Principalmente feldspatos e piroxênios, mas também presença de argilominerais do tipo 2:1;

\*\*\* Presença de feldspatos e argilominerais do tipo 2:1.

### Comparação entre métodos de análise de B disponível

O método de extração de B disponível pela água quente, que é o método adotado em análises na ampla maioria dos laboratórios de rotina no Brasil, apresentou correlação significativa aos outros dois métodos de extração de B disponível mais utilizados e consagrados mundialmente (Figura 2). Os três métodos extraíram quantidades proporcionais de boro do solo.

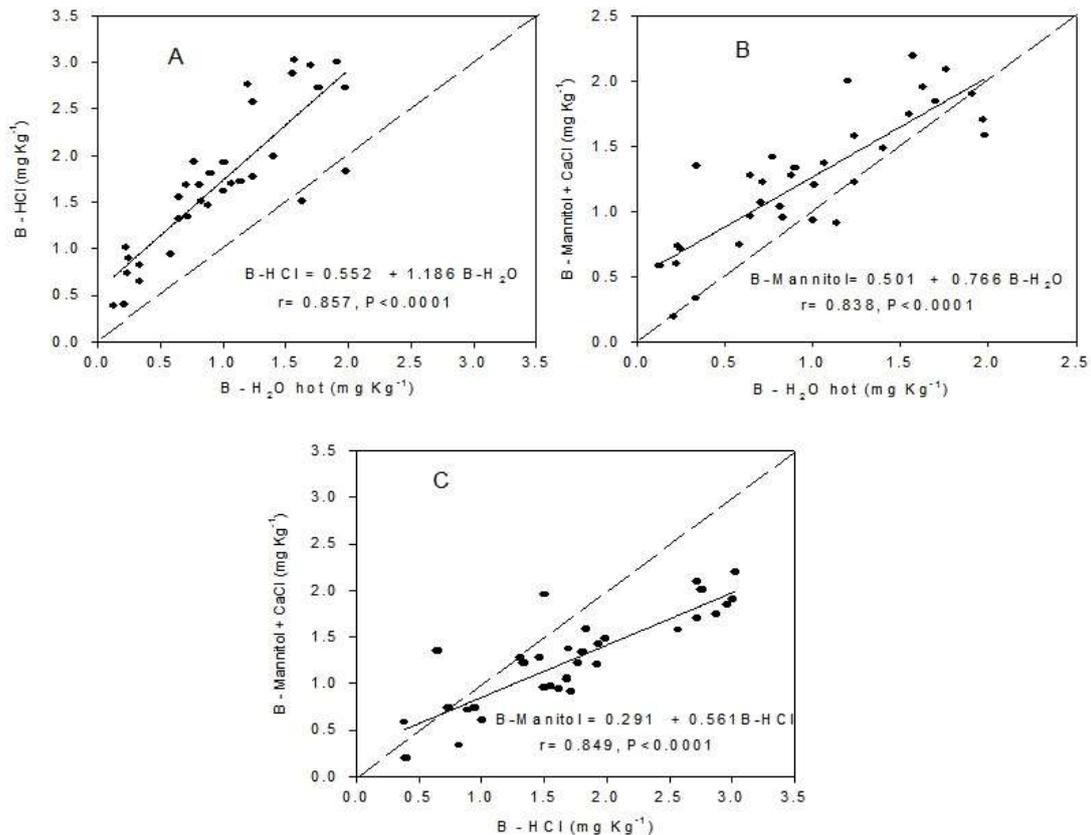


Figura 2: Correlação do teor de B disponível por diferentes soluções extratoras (H<sub>2</sub>O quente, CaCl + Manitol e HCl).

Os elevados coeficientes de correlação obtidos e o valor P significativo respaldam o fato de que qualquer um dos três métodos de extração pode ser utilizados ( $r=0,857, 0,838$  e  $0,849$  para as fig. 2A, 2B e 2C, respectivamente). No entanto, ao se observar a inclinação da reta em relação à reta 1:1 apresentada nas figuras pela linha tracejada, percebe-se que as fig. 2A e 2B apresentam-se mais proporcionais, com o coeficiente angular mais próximo de 1, enquanto a fig. 2C apresenta uma inclinação de reta mais distante de 1 (coeficientes angulares de 1,186, 0,766 e 0,561 para as fig. A, B e C, respectivamente).

Apesar do extrator HCl ter apresentado com o extrator em água quente o coeficiente angular mais próximo de um (Fig. 2A), percebe-se a tendência do HCl extrair

consistentemente maior quantidade de B do solo ao longo da faixa de concentração de B dos solos do estudo. Provavelmente este fato se dê devido ao extrator ser ácido. Extratores com soluções ácidas podem extrair maiores quantidades do micronutriente (LINDSAY, 1985) pelo efeito solubilizante que esses ácidos apresentam, sendo assim extraídos teores solúveis em água, trocáveis e parte dos elementos complexados ou adsorvidos na superfície dos solos.

O teor de B extraído por manitol+CaCl, por sua vez, foi maior que o da água quente em situações onde o teor de B era baixo nos solos, se aproximando dos teores extraíveis por água quente quando a disponibilidade deste micronutriente era maior nos solos (Fig. 2B). Ou seja, em situações em que o teor de B disponível no solo encontra-se abaixo de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , que é a situação da vasta maioria dos solos do sul do Brasil, o uso dos extratores HCl e manitol+CaCl superestimariam o B extraído em relação ao método tradicional da água quente. Esta observação é importante para balizar os futuros estudos de B em oliveiras no estado do RS. Parece necessário que os níveis críticos de B para oliveira sejam melhor ajustados (BENDER *et al.*, 2018). A oliveira é uma cultura que requer pH elevado e é exigente em B. Em situações de elevada disponibilidade de B, os três extratores se aproximam um do outro quanto à capacidade de extração do elemento. Assim, como os níveis críticos das culturas foram calibrados no sul do Brasil utilizando o método da água quente, não seria adequado utilizar os outros dois extratores para a calibração de nível crítico de B para a cultura da oliveira, pois isso exigiria uma remodelação das análises de rotina para análise de B em culturas que exijam elevado pH do solo.

Sabe-se há décadas, desde Berguer e Troug (1940), que o boro extraído pela água quente se correlaciona com os valores de pH, crescimento vegetativo, teores de matéria orgânica e argila. Desde então, substanciais pesquisas para tentar quantificar a fração de boro do solo disponível para plantas foram desenvolvidas. Entretanto, segue atual a dificuldade de realizar tal quantificação, pois a relação é afetada pelas propriedades físicas e químicas de cada solo, pelas condições ambientais e pelas diferenças entre espécies e variedades de plantas quanto a absorção de boro (BRDAR-JOKANOVIC, 2020). Sabe-se também que o maior pH do solo diminui a disponibilidade de boro para as plantas. Pelos resultados do presente trabalho de pesquisa, o método de extração por água quente segue apresentando alta correlação com os outros dois métodos testados, apesar dos solos testados apresentarem pH neutro do solo.

### **Fracionamento sequencial de B**

O fracionamento sequencial de B, neste estudo, tem uma dupla finalidade. Objetiva estimar (i) qual é o efeito das propriedades de cada solo sobre a labilidade do B para as culturas; e (ii) entender como é que fontes de adubo boratado com distintas solubilidades vão alimentar cada fração de B. Por isso, a apresentação abaixo será dividida nestes dois focos.

#### a) Efeito do tipo de solo (sem adubo boratado) sobre as frações de B

Os resultados do fracionamento químico sequencial de B são apresentados na tabela 4 e na figura 3.

Ao se observar os solos controle, sem adubação, percebe-se uma grande variação nas distribuições relativas de B nas frações. Na media, a maior parte do B (41,5%) está contida na fração ligada à MO, enquanto cerca de um quarto do B total (23,0%) está presente como prontamente solúvel e, portanto, mais disponível para as plantas (Figura 3). No entanto, esta fração mais disponível varia desde apenas 7,4% no Latossolo argiloso e oxidico e atinge 34,8% no Neossolo Regolítico. Esta percentagem de B na fração mais lábil está relacionada com o teor de B absoluto, ou seja, à medida que há escassez de B no solo, a tendência é de predominar apenas frações menos disponíveis. Este comportamento é semelhante ao que acontece com o fósforo, onde, para aumentar a quantidade de formas lábeis de P, há que se adicionar quantidades elevadas de P a ponto de aumentar primeiro as frações menos lábeis, para então começar a aumentar de forma mais efetiva as frações lábeis (RHEINHEIMER *et al.*, 2000b).

A fração do B adsorvido especificamente, considerada a segunda mais lábil no fracionamento adotado neste estudo, também teve uma percentagem relativamente alta na maioria dos solos sem adubação, excetuando o Latossolo (a media dos solos sem adubação, desconsiderando o Latossolo, foi de 27,8%; Figura 3). Por outro lado, a fração de B ligada a óxidos de Fe e Al representou 51,8% do B total do Latossolo, o que era esperado em virtude deste Latossolo ser o mais oxidico do estado do RS – unidade de mapeamento Santo Ângelo, com cerca de 200 g de óxidos de Fe por kg de solo (STRECK *et al.*, 2018). Este solo apresentou classificação textural de solo argiloso e material com predomínio de sesquióxidos de ferro, sesquióxidos de alumínio, e argilas 1:1 (caulinita), justificando a maior proporção da fração de B<sub>óxidos</sub>.

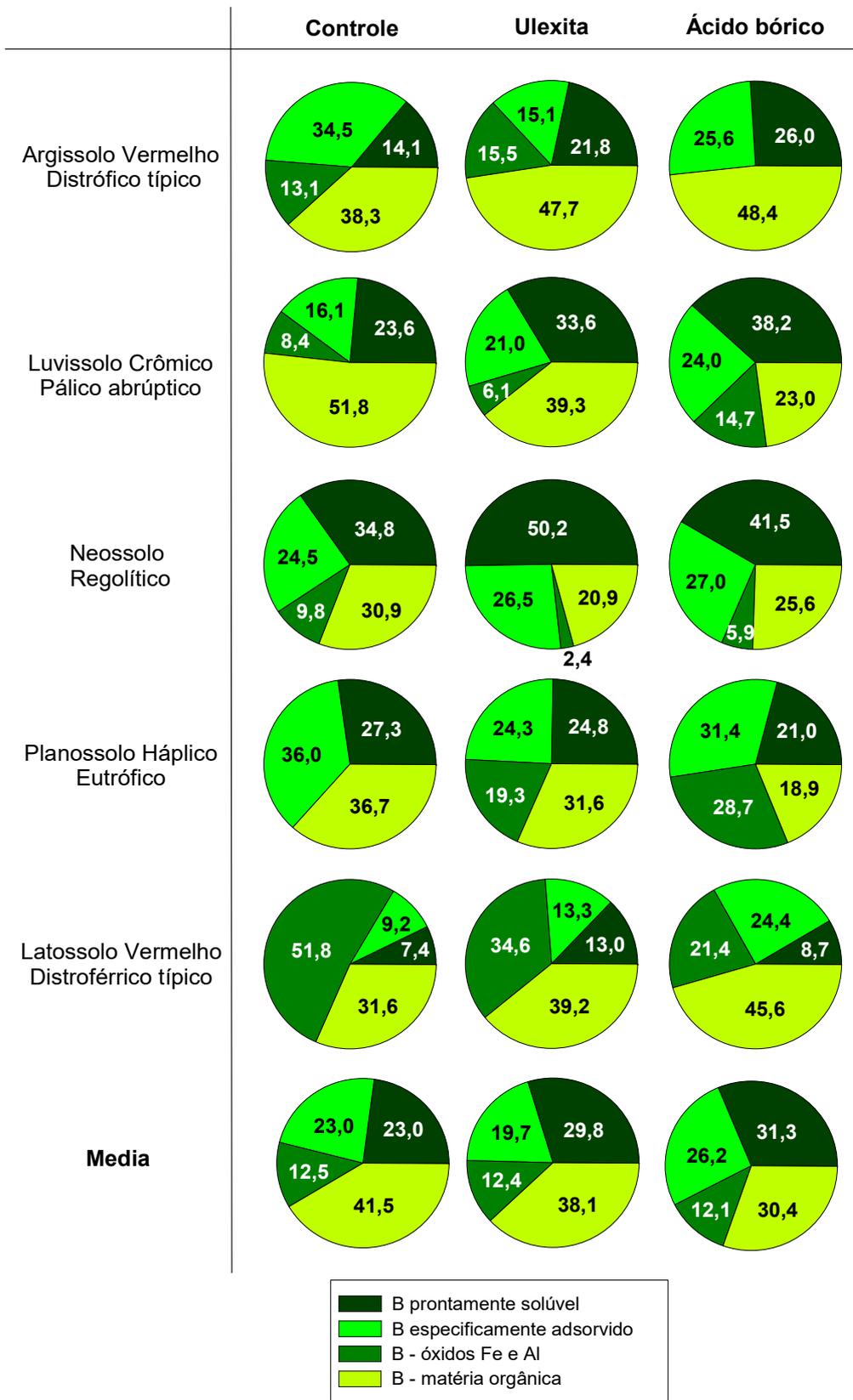


Figura 3: Distribuição por tipo de solo e fração nos solos controle, adubados com ulexita e adubados com ácido bórico.

**TABELA 4** – Teor de Boro em solos submetidos ao fracionamento químico sequencial após adição de adubos boratados e incubação por 30 dias.

Solo	Locais	Tratamento	Frações de B (mg kg <sup>-1</sup> solo)					
			B prontamente solúvel	B especificamente adsorvido	B-óxidos	B-MO	Total	
Argissolo Vermelho Distrófico típico	1	Controle	0,356	1,160	0,675	0,541	2,731	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,569	1,214	0,843	3,183	6,810	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	1,016	0,947	0,000	2,564	4,527	
	2	Controle	0,325	0,829	0,067	1,664	2,885	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,519	0,824	1,113	2,724	6,180	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	0,955	0,924	0,000	0,974	2,852	
	3	Controle	0,482	0,851	0,337	0,945	2,616	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,280	0,978	1,147	3,644	7,049	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	1,061	1,110	0,000	2,092	4,263	
	Media	Controle	0,388	0,947	0,360	1,050	2,744	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,456	1,005	1,034	3,184	6,680	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	1,011	0,994	0,000	1,877	3,881	
Luvissoilo Crômico Pálido abruptico	4	Controle	1,366	0,892	0,607	1,167	4,032	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,727	1,232	0,236	3,174	6,370	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,214	1,491	1,282	0,000	4,987	
	5	Controle	0,934	0,870	0,506	4,503	6,813	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,808	1,409	0,000	1,862	5,079	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	1,696	1,509	1,147	2,245	6,598	
	6	Controle	1,300	0,688	0,169	2,227	4,384	
		+B <sub>ulexita</sub>	2,179	0,924	0,810	1,654	5,566	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,382	0,960	0,000	1,552	4,894	
	Media	Controle	1,200	0,817	0,427	2,632	5,076	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,905	1,188	0,349	2,230	5,672	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,097	1,320	0,810	1,266	5,493	
Neossoilo Regolítico	7	Controle	1,859	0,997	0,843	2,429	6,128	
		+B <sub>ulexita</sub>	2,621	1,368	0,101	1,372	5,462	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,311	1,586	0,439	2,429	6,765	
	8	Controle	1,133	1,110	0,000	0,234	2,476	
		+B <sub>ulexita</sub>	2,285	1,223	0,135	0,671	4,315	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,676	1,663	0,270	0,648	5,257	
	Media	Controle	1,496	1,054	0,422	1,332	4,302	
		+B <sub>ulexita</sub>	2,453	1,296	0,118	1,022	4,889	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	2,494	1,625	0,355	1,539	6,011	
	Planossoilo Háplico Eutrófico	9	Controle	0,310	0,620	0,000	0,000	0,930
			+B <sub>ulexita</sub>	0,681	0,897	0,607	0,000	2,185
			+B <sub>ác. bórico</sub>	0,833	1,015	0,978	1,511	4,337
10		Controle	0,625	0,611	0,000	1,253	2,489	
		+B <sub>ulexita</sub>	1,143	0,888	0,810	2,321	5,161	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	0,848	1,491	1,316	0,000	3,655	
Media		Controle	0,468	0,616	0,000	0,627	1,710	
		+B <sub>ulexita</sub>	0,912	0,893	0,709	1,161	3,673	
		+B <sub>ác. bórico</sub>	0,841	1,253	1,147	0,756	3,996	
Latossoilo Vermelho Distroférico típico		11	Controle	0,305	0,380	2,125	1,297	4,107
			+B <sub>ulexita</sub>	0,533	0,543	1,417	1,604	4,098
			+B <sub>ác. bórico</sub>	0,356	1,001	0,877	1,871	4,105

b) Efeito da fonte de adubo boratado e interação com o tipo de solo

Pode-se constatar que na maioria das frações houve um aumento dos teores de B no solo em comparação ao solo controle de todos os pomares após a adubação, exceto do solo 11 na fração do B associados aos óxidos (Tabela 4). Nem sempre o aumento total correspondeu à dose adicionada, resultando em recuperação de B menor ou até maior do que o adicionado. Cabe destacar que não foi realizada a análise do B residual nos minerais em função de limitações laboratoriais. Porém, os resultados obtidos permitem tecer inferências e discussões em relação ao efeito da fonte do adubo boratado e a interação com alguns atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos avaliados, aos quais desempenham maior influência na retenção de B.

Ao se observar os aumentos promovidos pelos adubos nos teores de B prontamente disponível, percebe-se que não houve diferença entre as duas fontes de B no Neossolo (Tabela 4). Tanto a ulexita quanto o ácido bórico promoveram aumento médio de cerca de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  no B prontamente solúvel, o que correspondeu ao maior aumento desta fração entre os solos avaliados. O Neossolo deste estudo apresenta uma textura grosseira, com baixo teor de argila e elevada concentração de minerais primários (baixos teores de óxidos, portanto; Tabela 3 e Apêndices), o que provavelmente fez com que a maior parte do B aportado tenha sido observada na fração mais lábil. Este solo apresentou o maior teor de MO entre os solos do presente estudo (Tabela 3) e, mesmo assim, não se percebeu aumento efetivo na quantidade de B das frações menos lábeis (B-MO e B-óxidos). Duas razões podem ter contribuído para este resultado. Uma é de que o B dos fertilizantes se ligou em pequena quantidade à matéria orgânica presente e outra é de que os sítios de adsorção de B na fase mineral possam ter sido diminuídos (bloqueados) pela presença de MO em maior quantidade, pela formação de complexos organominerais.

À semelhança do Neossolo, o Luvisolo e o Planossolo tiveram pouca diferença entre as duas fontes de B no aumento da fração prontamente solúvel. No entanto, para o Latossolo, a ulexita promoveu aumento maior do que o ácido bórico no teor de B desta fração. A quantidade adicionada de B pelas duas fontes de adubação foi a mesma. No entanto, há diferença na velocidade de dissolução, sendo que o ácido bórico é dissolvido rapidamente enquanto a ulexita se dissolve lentamente (BYERS, 2001). Esta diferença é de suma importância para que, em solos com maior probabilidade de perda de B por lixiviação, seja priorizado fontes menos solúveis a fim de aumentar a eficiência de uso pela planta. No entanto, no caso do estudo, não houve lixiviação, pois a incubação foi realizada em recipiente fechado onde apenas era reposta a água da evaporação. Logo, o que deve ter acontecido no

caso do Argissolo e do Latossolo é que o maior tempo de contato do B da solução e o complexo sortivo, no caso do ácido bórico, fizeram com que, após um mês de incubação, resultasse num teor de B prontamente solúvel menor do que no solo que recebeu a ulexita. Ou seja, fontes menos solúveis de adubo boratado, como a ulexita, parecem ser mais adequados não apenas em solos com alta suscetibilidade a perdas por lixiviação, mas também em solos que apresentam maior potencial de fixação de B como o Latossolo.

Este efeito da fixação de B lábil pelo solo à medida que aumenta o tempo de contato é reportado de longa data (GUPTA, 1968). Pode ser por isso que a adição de ácido bórico tendeu a promover maiores aumentos nos teores de B especificamente adsorvido que a ulexita. O B especificamente adsorvido é a fração na qual o B está adsorvido especificamente em superfícies de argilas de filossilicatos (grupo de minerais da classe dos silicatos) (GOLDBERG, FOSTER e HEICK, 1993). O aumento do B desta fração pela adição de ácido bórico foi mais marcante no Latossolo (aumento em 2,6 vezes o B desta fração em relação ao solo controle) e no Planossolo (aumento de 2,0 vezes), e com menos efeito nos demais solos (Tabela 4). Este resultado é coerente com o fato de que o Latossolo e o Planossolo apresentam teor de argila maior do que os demais solos aqui testados (Tabela 3).

Estes resultados supradiscutidos não condenam, entretanto, o uso da fonte solúvel (ácido bórico). Se assumir que a soma das frações  $B_{\text{prontamente solúvel}} + B_{\text{adsorvido especificamente}}$  representa o B mais lábil, enquanto a soma do  $B_{\text{óxidos}} + B_{\text{MO}}$  é o menos disponível, a conclusão muda um pouco. Na Figura 3 verifica-se que o ácido bórico promoveu maior quantidade de B na soma das duas frações mais lábeis que a ulexita em quase todos os solos testados (com exceção do Neossolo). Porém, ressalta-se que neste estudo não houve lixiviação e, no campo, este tipo de perda pode se manifestar de forma acentuada em solos arenosos (SILVA *et al.*, 1995; COMUNNAR E KEREN, 2006).

As frações de B ligados a óxidos e à MO devem ser observadas com cautela, pois algumas amostras tiveram valores iguais a zero enquanto outras tiveram aumentos maiores do que o esperado. Possivelmente, alguma interferência desconhecida afetou o método colorimétrico de detecção. No entanto, pode-se verificar que na media, ao adicionar qualquer uma das fontes de adubo boratado, houve aumento na participação das duas frações mais lábeis em detrimento das duas frações menos lábeis (Figura 3), o que é esperado quando se faz uma adubação. No Latossolo oxídico, a adubação boratada reduziu a percentagem de  $B_{\text{óxidos}}$  em comparação ao controle, sendo esta diminuição maior pelo ácido bórico do que pela ulexita (redução de 51,8% para 21,4% e para 34,6% com ácido bórico e ulexita, respectivamente; Figura 3). Entretanto, na media dos solos, praticamente não houve alteração

na percentagem da fração  $B_{\text{óxidos}}$  com a adubação, sendo a fração menos afetada (medias de 12,5, 12,4 e 12,1% para tratamento controle, ulexita e ácido bórico, respectivamente).

Quando observa-se em valores absolutos, o maior teor de B ligado aos óxidos foi observado no Latossolo, o que também é coerente (2,12 mg B  $\text{kg}^{-1}$  no solo controle). Entretanto, houve diminuição no teor absoluto de B desta fração ao adicionar o adubo e a quantidade de B total não aumentou nos tratamentos adubados em relação ao controle, provavelmente por alguma limitação do método para a quantificação colorimétrica. Cabe destacar que os óxidos de Fe e Al são considerados como uma das principais superfícies de adsorção de B em solos, podendo adsorver tanto  $\text{H}_3\text{BO}_3^0$  como íons borato, por simples reações de troca com grupos superficiais de hidroxila (GOLDBERG, 1997).

A fração do B ligado à matéria orgânica representa a fração em que este nutriente forma complexos organometálicos, interagindo diretamente com as moléculas orgânicas do solo. Na media, o  $B_{\text{MO}}$  foi a fração que teve a maior participação relativa (Figura 3). No Argissolo arenoso avaliado neste estudo, devido ao baixo teor de argila e óxidos, a matéria orgânica se destaca como um componente importante, evidenciado pelo aumento da fração  $B_{\text{MO}}$  promovido pela adubação boratada de ambas as fontes (aumento tanto no valor absoluto quanto na participação relativa – tabela 4 e figura 3, respectivamente). Os maiores valores absolutos foram encontrados no solo 3 com adubação de ulexita (3,64 mg B  $\text{kg}^{-1}$ ) e solo 7 com adubação de ácido bórico (2,42 mg B  $\text{kg}^{-1}$ ) representando 52% e 40% do B total. Nesta fração encontram-se os valores mais altos dentre todas as avaliadas, evidenciando o quanto o teor de MO é importante para a retenção, ciclagem e disponibilidade de B para as plantas.

#### c) Relação entre as frações de B e atributos físicos e químicos do solo

A fração de B prontamente solúvel não apresentou relação significativa com nenhum dos parâmetros de solo avaliados, apresentando relação apenas com a fração de B total (Tabela 5). Porém, percebe-se que o pH e o teor de argila se correlacionaram significativamente com o teor de B da fração  $B_{\text{óxidos}}$ . A relação inversa com o pH se deve ao fato de que, ao se elevar o pH, a quantidade de sítios de carga elétrica positiva dos óxidos diminui, fazendo com que haja menos adsorção de B. A relação direta entre argila e  $B_{\text{óxidos}}$ , por sua vez, se deve ao fato de que, nos solos avaliados, à medida que aumentou o teor de argila, aumentou também a tendência de haver maior quantidade de óxidos de Fe e Al presentes.

Apesar da elevada quantidade de B ligado à MO nos resultados do fracionamento sequencial, não houve relação significativa do teor de carbono orgânico total com nenhuma fração de B avaliada (Tabela 5).

TABELA 5 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de Boro do fracionamento sequencial e atributos físicos e químicos de solos (n=11) do tratamento controle (sem adubação de Boro).

	Argila	COT	B <sub>pront. sol.</sub>	B <sub>espec. ads.</sub>	B <sub>óxidos</sub>	B <sub>MO</sub>	B <sub>total</sub>
pH	-0,834***	-0,557	0,118	0,171	-0,778**	0,193	-0,081
Argila		0,466	-0,322	-0,648*	0,838**	-0,085	0,054
COT			0,152	-0,138	0,236	-0,275	-0,086
B <sub>pront. sol.</sub>				0,367	-0,059	0,380	0,615*
B <sub>espec. ads.</sub>					-0,343	-0,025	0,106
B <sub>óxidos</sub>						0,139	0,398
B <sub>MO</sub>							0,893***
B <sub>total</sub>							

\*, \*\* e \*\*\*: valor P >0,05, 0,01 e 0,001, respectivamente.

COT: carbono orgânico total; B<sub>pront. sol.</sub>: Boro prontamente solúvel; B<sub>espec. ads.</sub>: B especificamente adsorvido; B<sub>óxidos</sub>: B ligado a óxidos de Fe e Al; B<sub>total</sub>: B total.

## 7. CONCLUSÕES

A maioria dos solos, com exceção do Latossolo, apresentou pH neutro, com a maioria das amostras entre 6,5 e 7,0, e o pH não foi afetado pela adubação boratada.

A estimativa do B disponível pelo método de extração com água quente apresentou correlação significativa aos outros dois métodos de extração, devido aos três métodos extraírem quantidades proporcionais de B no solo, o que indica que qualquer um dos métodos pode ser utilizado. Entretanto, quando o teor de B disponível no solos encontrou-se baixo ( $<0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), o uso dos extratores HCl e manitol+CaCl superestimaram o B disponível extraído em relação ao método de água quente.

A análise de fracionamento químico sequencial de boro demonstrou que, nos solos sem adubação boratada, a maior parte do B (41,5%) estava contida na fração ligada a MO, enquanto 23% estava presente como prontamente solúvel, ou seja, mais disponível para as plantas.

Nos solos com adubação boratada, em média, tanto a fonte mais solúvel (ácido bórico) quanto a menos solúvel (ulexita) promoveram maior aumento relativo nas frações de B mais lábeis. No entanto, para o Latossolo, com maior teor de argila e óxidos de Fe, a ulexita promoveu maior aumento na fração de B prontamente solúvel do que ácido bórico, o que implica que fontes menos solúveis de adubo boratado parecem ser mais adequados em solos que apresentam maior potencial de fixação de B.

Não foi encontrado correlação significativa entre a fração mais lábil de B (B prontamente solúvel) com os parâmetros de solo pH, teor de argila e teor de carbono. O teor de argila, porém, correlacionou-se significativamente com o B especificamente adsorvido e com o B ligado a óxidos, enquanto o pH também afetou a quantidade de B ligado a óxidos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBA, J. M. et al. **Zoneamento edafoclimático da olivicultura para o Rio Grande do Sul**. CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 23, 2014, Cuiabá. Anais... Fruticultura: oportunidades e desafios para o Brasil. EMBRAPA, 2014. p. 34.

ARORA, S., and D.S. Chahal. **Available boron content in benchmark soils of Punjab under different moisture regimes in relation to soil characteristics**. 2005

BARRANCO; FERNANDEZ-ESCOBAR. **El cultivo del olivo**. 6. ed. Madrid: Mundiprensa,2008.

BENDER, D.D.B.B. **Necessidade de ajustes no sistema de recomendação de calagem e adubação de oliveiras** (*Olea europaea* L.) no sul do Brasil. Ecologia e nutrição florestal,ENFLO-2018.

BERGER K C and TROUG E **Boron availability in relation to soil reaction and organic matter content**. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 10, 113–116. 1945

BIGGAR, J. W.; FIREMAN, Milton **Boron adsorption and release by soils**. *Soil Science Society of America Journal*, v. 24, n. 2, p. 115-120.1960

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.

BINGHAM, F. T., PAGE, A. L., COLEMAN, N. T. & FLACH, K.. **Boron adsorption characteristics of selected soils from Mexico and Hawaii**. *Soil Science Society of America Journal* 35, 546–550.1971

BLEVINS DG, Lukaszewski KM: **Boron in plant structure and function**. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* , 49:481-500)1998.

BOARETTO, R.M. **Boro (10B) em laranjeira: absorção e mobilidade**. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BOARETTO, R. M.; QUAGGIO, J. A.; MATTOS JÚNIOR, D.; MURAOKA, T.; BOARETTO, A. E. **Boron uptake and distribution in field grown citrus trees**. Journal of Plant Nutrition, v. 34, p.839-849, 2011.

BOLAÑOS, L.; LUKASZEWSKI, K.; BONILLA, I. & BLEVINS, D. **Why boron?** Plant Physiol. Biochem., 42:907-912, 2004.

BRDAR-JOKANOVIĆ, Milka. **Boron toxicity and deficiency in agricultural plants**. International Journal of Molecular Sciences, v. 21, n. 4, p. 1424, 2020.

BRINDLEY, G. W. and Brown, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification** / edited by G.W. Brindley and G. Brown Mineralogical Society London 1980

BROADLEY, Martin et al. **Função dos nutrientes: micronutrients. In: Nutrição mineral de Marschner de plantas superiores** . Academic Press,. p. 191-248.2012

BYERS, D. E.; MIKKELSEN, R. L.; COX, F. R. **Greenhouse evaluation of four boron fertilizer materials**. Journal of plant nutrition, v. 24, n. 4-5, p. 717-725, 2001.

CAMACHO-Cristóbal J.J, A. González-Fontes, **Boron deficiency decreases plasmalemma H<sup>+</sup>-ATPase expression and nitrate uptake, and promotes ammonium assimilation into asparagine in tobacco roots**, Planta 226 443–451 & J.J. 2007.

CAMACHO-Cristobal JJ, Rexach J, Gonzalez-Fontes A: **Boron in plants: deficiency and toxicity**. J Integr Plant Biol , 50:1247-1255.2008.

CAMACHO-Cristóbal, E.M. Martín-Rejano, M.B. Herrera-Rodríguez, M.T. Navarro-Gochicoa, J. Rexach, A. González-Fontes, **Boron deficiency inhibits root cell elongation**

**via an ethylene/auxin/ROS-dependent pathway in Arabidopsis seedlings**, *J. Exp. Bot.* 66 (2015) 3831–3840.)

CAMARGO, O.A. **Reações e interações de micronutrientes no solo**. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). *Simpósio sobre micronutrientes na agricultura*, 1., Jaboticabal, 1988. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991

CARTWRIGHT, B.; TILLER, K.G.; ZARCINAS, B.A, & SPOUNCER, L.R. **The chemical assessment of boron status of soils**. *Aust. J. Soil Res.*, 1983.

CATANI, R.A.; ALCARDE, J.C. & KROLL, F.M. **Extração e determinação do boro solúvel dos solos**. *An. ESALQ*, Piracicaba, 27:287-294, 1970.

CHOI, Won-Wook; CHEN, Kenneth Y. **Evaluation of boron removal by adsorption on solids**. *Environmental Science & Technology*, v. 13, n. 2, p. 189-196, 1979.

COMMUNAR, G.; KEREN, R. **Rate-limited boron transport in soils: the effect of soil texture and solution pH**. *Soil Science Society of America Journal*, v.70, p.882-892, 2006

COMMUNAR, G. & KEREN, R. **Boron adsorption by soils as affected by dissolved organic matter from treated sewage effluent**. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 72, pp. 492-499.2008

COUCH, E.L., Grim, R.E. **Boron Fixation by Illites**. *Clays Clay Miner.* 16, 249–256 (1968). <https://doi.org/10.1346/CCMN.1968.0160307>.

COUTINHO, E. F.; RIBEIRO, F. C.; CAPPELLARO, T. H. **Sistemas de produção. Cultivo de Oliveira (Olea europaea L.)**. EMBRAPA Clima Temperado. Pelotas, RS. 125 p.2009

COUTINHO, E. F.; JORGE, R.O.; HAERTER, J. A. **Cultivares**. In: COUTINHO, E. F. et.al. (Ed.). **Oliveira: aspectos técnicos e cultivo no Sul do Brasil**. Brasília: Embrapa, 2015. p. 57-85.

CQFS – RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de Calagem e Adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.** Porto Alegre, 375 p.2016

DATTA, S. P., R. K. Rattan, K. Suribabu, and S. C. Datta. . **Fractionation and colorimetric determination of boron in soils.** Journal of Plant Nutrition and Soil Science 165 (2):179–84.2002

DE ALMEIDA, Brivaldo Gomes et al. **Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil.** Embrapa Solos-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2012.

EPAMIG - Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais. **Oliveira no Brasil: tecnologias de produção.** Minas Gerais, 2012, 406 p.

EVANS, C. M. & Sparks, D. L. **On the chemistry and mineralogy of boron in pure and in mixed systems: A review.** Communications in Soil Science and Plant Analysis. Vol. 14, pp. 827-846.1983

GOLDBERG S, Forster HS, Heick EL. **Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals and soils inferred from ionic strength effects.** Soil Sci Soc Am J. 1993.

GOLDBERG, S. . **Reactions of boron with soils.** Plant and Soil 193, 35–48.1997

GOLDBERG, S., & Forster, H. S. **Boron sorption on calcareous soils and reference calcites.** Soil Science, 152(4), 304-310.1991

GOLDBERG, S., and R.A. Glaubig. **Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals.** Soil Science Society of America Journal 49:1374-1379. 1985

GOLDBERG, S., D.L. Corwin, P.J. Shouse, and D.L. Suarez.. **Prediction of boron adsorption by field samples of diverse textures.** Soil Science Society of America Journal 69:1379-1388.2005.

GU, B. & LOWE, L. E. **Studies on the adsorption of B on humic acids.** Canadian Journal of Soil Science 70, 305–311.1990.

GUPTA U C **Relationship of total and hot-water soluble boron, and fixation of added boron, to properties of Podzol soils.** Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, 45–48.1968

GUPTA, U. C., & MacLeod, J. A. **Influence of calcium and magnesium sources on boron uptake and yield of alfalfa and rutabagas as related to soil pH.** *Soil Science*, 124(5), 279-284.1977

GUPTA, U.C.; JAMES, Y.W.; CAMPBELL, C.A.; LEYSHON, A.J.; NICHOLAICHUK, W **Boron toxicity and deficiency: A review.** Canadian Journal Soil Science, v.65, p.381–409.1985

HO, S. B. **Boron deficiency of crops in Taiwan.** Department of Agricultural Chemistry, National 684 Taiwan University, Taipei 106, Taiwan.2000

HOU, J.; EVANS, L.J. & SPIERS, G.A. **Boron fractionation in soils.** Comm. Soil Sci. Plant Anal., 1994.

HOU, J.; EVANS, L.J. & SPIERS, G.A. **Chemical fractionation of soil boron: I. Method development.** Can J. Soil Sci., 1996.

JIN-YUN J.; MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. **Distribution and plant availability of soil boron fractions.** Soil Sci. Soc. Am. J., 1987

KEREN R, Gast R G and Bar-Yosef B **pH-dependent boron adsorption by Namontmorillonite.** Soil Sci. Soc. Am. J. 45, 45– 48.1981

KEREN, R., & Gast, R. G.. **Effects of wetting and drying, and of exchangeable cations, on boron adsorption and release by montmorillonite.** Soil Science Society of America Journal, 45(3), 478-482.1981

KUINCHTNER, A. & BURIOL, G. A. **Clima do Estado do Rio Grande do Sul segundo a classificação climática de Köppen e Thornthwaite**. Discip. sci., Ser. ciênc. Exatas, 2001

LINDSAY, W. L. **Inorganic equilibria affecting micronutrients in soils**. *Micronutrients in agriculture*, 4, 89-112.1991

MORTEVEDT J.J., COX F.R., SHUMAN, L. M. & WELCH, R.M., eds. **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science Society of America, 1991.

LIU Z.; Zhu, Q. Q. & Tong, L. H. . **Microelements in the main soils of China**. *Soil Science*. Vol. 135, pp. 40-46.1983

LOVATT C.J. **Evolution of xylem resulted in a requirement for boron in the apical meristems of vascular plants**. *New Phytol.* 99:509–22.1985

MATTIGOD S V, Frampton J A and Lim C H **Effect of ion-pair formation on boron adsorption by kaolinite**. *Clays Clay Miner.* 33, 433–437.1985

MOTTONEN, M., Aphalo, P. J., and Lehto, T.. **Role of boron in drought resistance in Norway spruce (*Picea abies*) seedlings**. *Tree Physiol.* 21, 673–681. 2001

NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. **Total carbon, organic carbon and organic matter**. In: SPARKS, D.L.; PAGA, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E., eds. *Methods of soil analysis: Chemical methods. Part 3*. Madison, Soil Science Society of America, p.961-1010.1996

OLIVEIRA NETO W, Muniz AS, Silva MAG, Castro C, Borkert CM. (2009) **Boron extraction and vertical mobility in Paraná State Oxisol, Brazil**. *Rev Bras Cienc Solo.* ;33:1259-67. doi:10.1590/S0100-06832009000500019.

PAVAN MA, Correa AE. **Reações de equilíbrio solo-boro**. *Pesq Agropec Bras.* 1988

PONNAMPERUMA, F.N.; CAYTON, M.T. & LANTIN, R.S. **Dilute hydrochloric acid as an extractant for available zinc, copper and boron in rice soil.** Plant Soil, 1981.

R. HANSCH, R.R. Mendel, **Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl),** Curr. Opin. Plant Biol. 12 (259–266)2009.

RAZA, M.; Mermut, A. R.; Schoenau, J. J. & Malhi, S. S. . **Boron fractionation in some Saskatchewan soils.** Canadian Journal of Soil Science. Vol. 82, pp. 173-179.2002

REIS, C. et al. **Modification of procedure for extraction of boron in soils.** Recie, v. 15, p. 91-94, 2006.

RHEINHEIMER, D.S. et al. **Depleção do fósforo inorgânico de diferentes frações provocada pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.24, n.2, p.345-354, 2000b.

ROSOLEM CA, Biscaro T. **Adsorção e lixiviação de boro em Latossolo Vermelho-Amarelo.** Pesq Agropec Bras.;42:1473-8. doi:10.1590/S0100-204X2007001000015 .2007

SHAFIQ, M.; Ranjha, A. M.; Yaseen, M.; Mehdi, S. M. & Hannan, A. **Comparison of freundlich and Langmuir adsorption equations for boron adsorption on calcareous soils.** Journal of Agricultural Research. Vol. 46, pp. 141-148.2008

SILVA, N.M.; CARVALHO, L.H.; KONDO, J.I.; BATAGLIA, O.C.; ABREU, C.A. **Dez anos de sucessivas adubações com boro no algodoeiro.** Bragantia, v.54, p.177-185, 1995.

SIMS J R and Bingham F T **Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: I. Layer silicates.** Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31, 728–732.1967

SIMS, J. R. & Bingham, F. T. **Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soils materials: II. Sesquioxides.** Soil Science Society of America Proceedings. Vol. 32, pp. 364-369.1968

SOARES MR, Alleoni LRF, Casagrande JC. **Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados.** *Quim Nova.*;28:1014-22. doi:10.1590/S0100-40422005000600016.2005

SOUZA TR, Villas Bôas RL, Quaggio JA, Salomão LC, Foratto LC. **Dinâmica de nutrientes na solução do solo em pomar fertirrigado de citros.** *Pesq Agropec Bras.*;47:846-54. doi:10.1590/S0100-204X2012000600016.2012.

SPARKS, D.L *Methods of soil analysis: chemical methods. Part 3. Library of Congress Catalog Card Number: 96-70096.*1996

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C. do; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul.** 3. ed. rev. ampl. Porto Alegre: UFRGS: EMATER/RS-ASCAR. 251 p. il., color.Embrapa Pecuária Sul; Embrapa Uva e Vinho.2018

TANAKA M, FUJIWARA T . **Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants.** *Eur. J. Physiol.* 456, 671– 677.2008

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2.ed. Porto Alegre, Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 174p. (Boletim Técnico de Solos, 5)1995

WOJCIK, P., Wojcik, M., and Klamkowski, K. **Response of apple trees to boron fertilization under conditions of low soil boron availability.** *Sci. Hortic.* 116, 58–64.2008

## 9. APÊNDICES

**Apêndice 1-** Valores de capacidade de campo (CC), em g H<sub>2</sub>O em 100 g de solo seco, nas amostras de solo utilizadas no estudo e umidade mantida na incubação, equivalente a 80% da CC.

<b>Pomar</b>	<b>Amostra</b>	<b>CC</b>	<b>80%</b>
	1	34	27,2
Cunha	2	31,3	25,0
	3	26,6	21,3
	Médias por pomar	76,5	
	4	30,9	24,7
Rosane	5	27,4	21,9
	6	31,3	25,0
	Médias por pomar	65,4	
	7	33,4	26,7
Marcelo	8	33,9	27,1
	Médias por pomar	78,4	
	9	39,8	31,8
Adriano	10	27,7	22,2
	Médias por pomar	88,4	
	11	34,7	27,8
Latossolo	Médias por pomar	83,4	

## Apêndice 2- Difratomogramas de raio X para identificação mineralógica.

**Metodologia:** A composição mineralógica da fração Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) foi determinada por DRX em aparelho D2 PHASER da Bruker, equipado com detector rápido linear (do tipo LYNXEYETM) e software de análise (DIFFRAC.SUITE™). Utiliza radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kVA. Amostras com 500 mg de fração TFSA foram analisadas em lâminas com o material em pó (sem orientação) e foram irradiadas no intervalo de 4 a 50  $^{\circ}2\theta$ , com velocidade de varredura de 2  $^{\circ}2\theta$  min<sup>-1</sup>. Os dados nos difratogramas foram obtidos através do programa Diffract Suite Eva, enquanto a interpretação dos resultados foi realizada com base nas tabelas contidas em Brindley and Brown (1980).

**Legenda:** 2:1: argilominerais 2:1 (precisaríamos avaliar a fração argila para identificações precisas); Ca: caulinita; Qz: quartzo; Ft: feldspatos; Pi: piroxênios; Il: ilmenita; Anf: anfibólios; Hm: hematita; Gt: goethita; Mn: magnetita; Mh: maghemita.

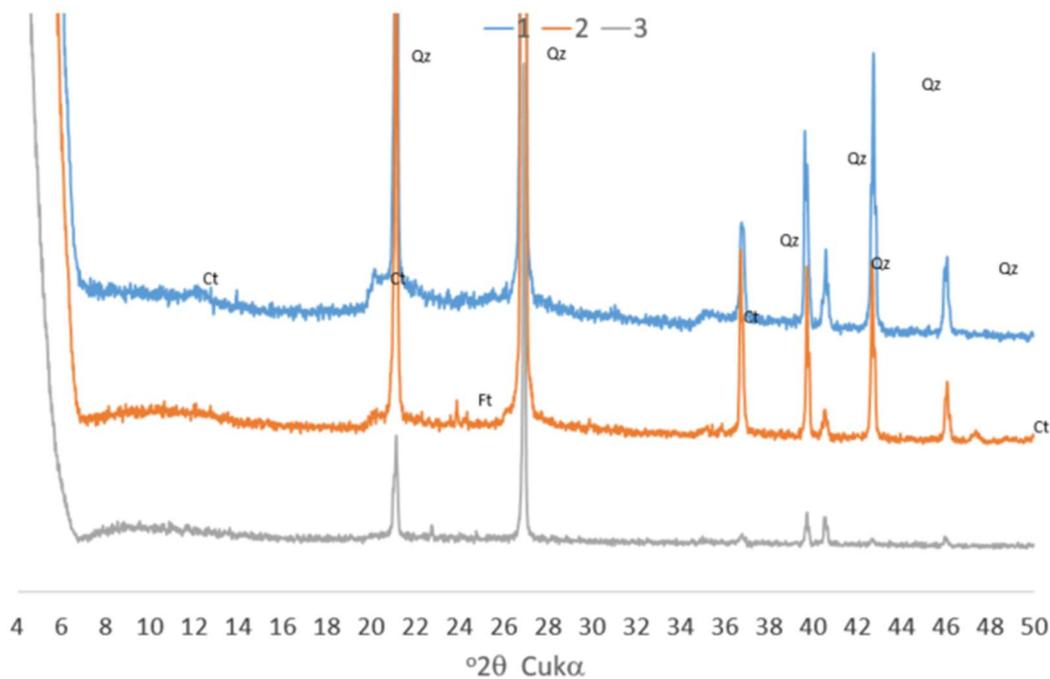


Figura 5. Difrátograma de raio X das amostras de solo 1, 2 e 3, referentes ao Argissolo Vermelho Distrófico típico (U.M. São Pedro).

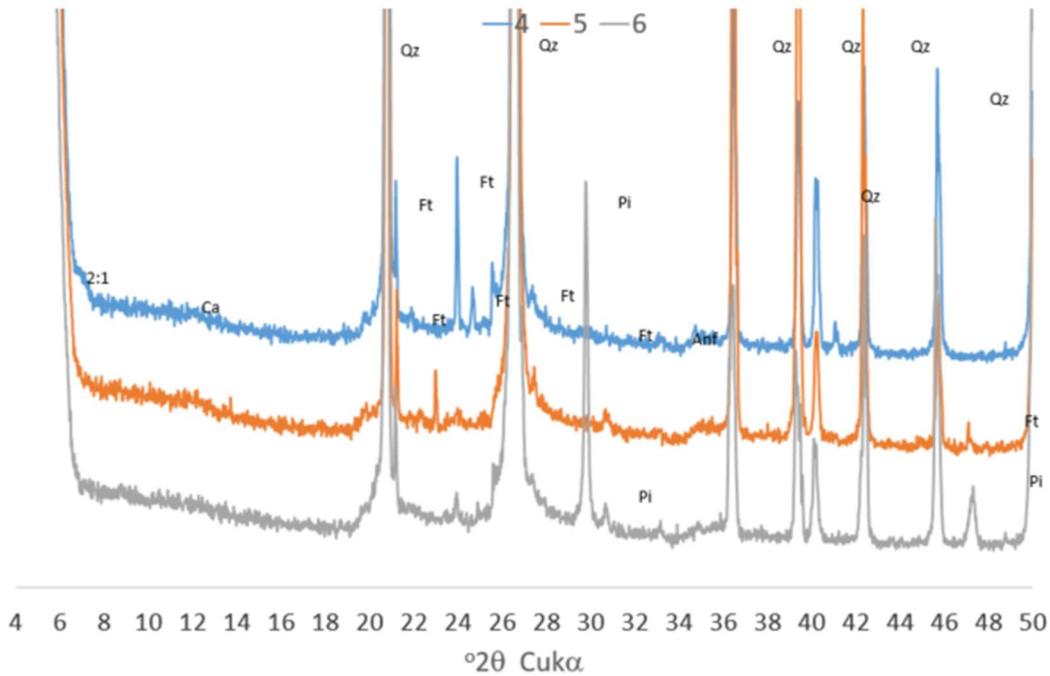


Figura 6. Difratoograma de raio X das amostras de solo 4, 5 e 6, referentes ao Luvissoilo Crômico Pálico abruptico (U.M. Caldeirão).

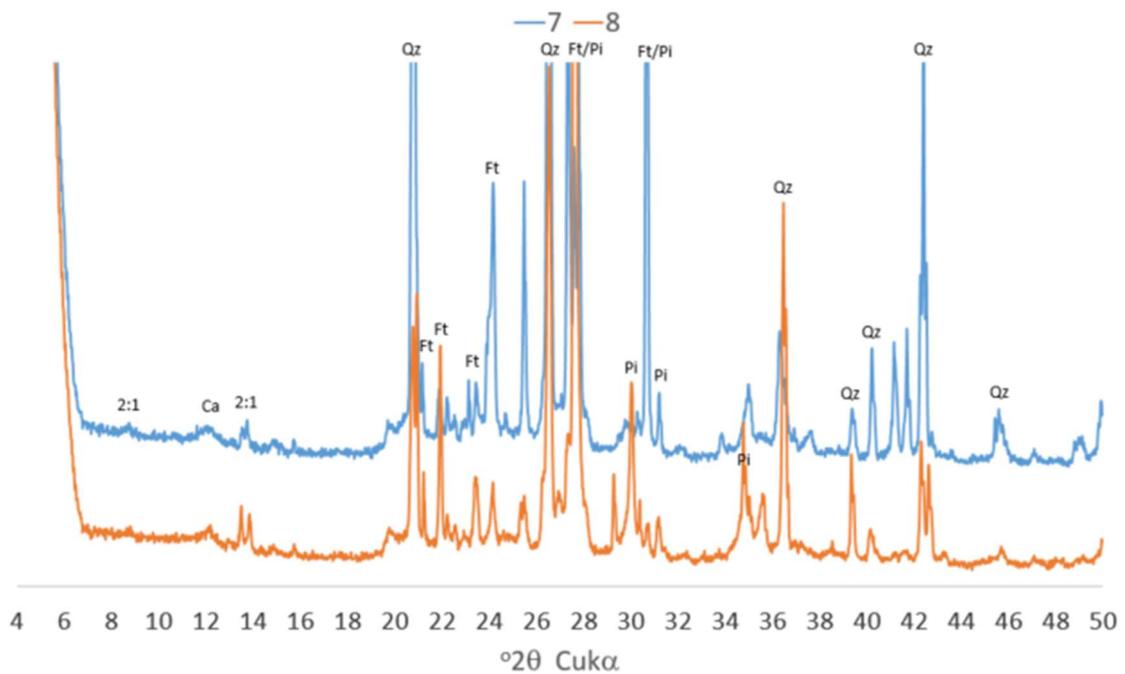


Figura 7. Difratoograma de raio X das amostras de solo 7 e 8, referentes ao Neossoilo Regolítico.

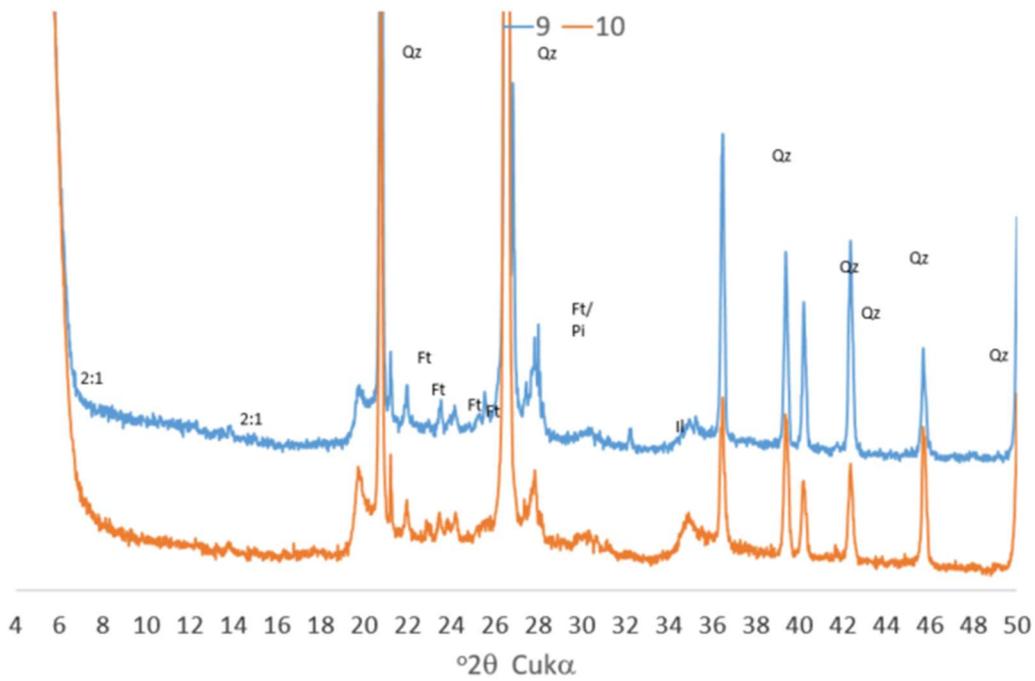


Figura 8. Difratoograma de raio X das amostras de solo 9 e 10, referentes ao Planossolo Háplico Eutrófico (U.M. Vacacai).

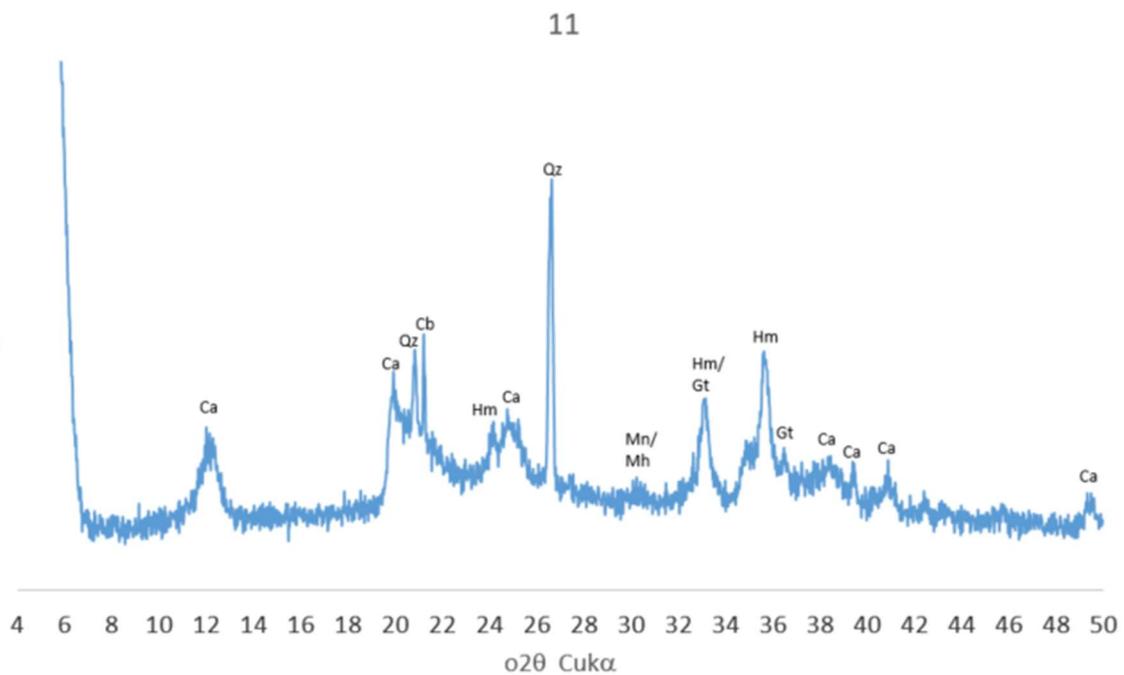


Figura 9. Difratoograma de raio X das amostras de solo 11, referentes ao Latossolo Vermelho Distroférico típico (U.M. Santo Ângelo).