

ADSORÇÃO DE FOSFATO DE HEMATITA, GOETHITA, GIBBSITA E CAULINITA. André Rodrigues Netto. EMBRAPA/CNPSSolos, Rua Jardim Botânico 1024, 22460-000, Rio de Janeiro - RJ. E-mail: andre@cnps.embrapa.br

Palavras chave: Sorção, Fósforo, Química, Mineralogia.

Já é bastante conhecido que a capacidade de adsorção de fósforo de solos depende da quantidade e da natureza dos minerais presentes. Porém, a forma como a natureza mineralógica controla a adsorção precisa ser melhor compreendida.

Existe carência de informações acerca da capacidade adsorptiva dos principais constituintes de solos tropicais (hematita, goethita, gibbsita e caulinita). Vários trabalhos indicam que os óxidos de ferro são os principais adsorvedores de fósforo e alguns trabalhos mostram que a goethita possui maior capacidade adsorptiva que a hematita. O comportamento da gibbsita e caulinita de solos frente ao fenômeno é muito pouco conhecido. A não quantificação dos teores dos minerais, na maioria dos trabalhos, tem dificultado a alocação da adsorção de fosfato aos constituintes mineralógicos e impossibilitado a identificação da capacidade adsorptiva dos mesmos.

O objetivo do presente trabalho foi determinar quantitativamente a capacidade adsorptiva de fosfato da hematita (Hm), goethita (Gt), gibbsita (Gb) e caulinita (Ct), bem como analisar a contribuição de cada mineral para a adsorção de fosfato do solo.

Foram utilizados horizontes B de 17 solos com índice $K_i \leq 2$. Os solos possuem ampla variabilidade mineralógica e foram escolhidos com base no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. A adsorção de fosfato (ADSP) foi determinada por meio da agitação de 3 g de TFSA com 75 ml de solução de CaCl_2 0,01 mol/L, contendo 60 mg P/L (relação 1:25). A quantidade de P adsorvido foi obtida pela diferença entre o adicionado e o remanescente na solução após 1 hora de agitação. A quantificação dos minerais presentes no solo foi realizada pelo método da alocação, a partir dos teores de óxidos do ataque sulfúrico e do ferro extraído por ditionito, conforme NETTO (1996). A hematita, goethita, gibbsita e caulinita foram responsáveis por mais de 95 % da constituição da fração argila dos solos, exceto para os solos 5 e 7. A superfície específica de cada mineral, em cada solo, foi determinada com base nas dimensões médias dos cristais (DMC), obtidas por difratometria de raios X. A contribuição de cada mineral para a superfície específica do solo foi obtida pelo produto entre o teor do mineral no solo e a superfície específica do mineral.

Realizou-se regressão múltipla de ADSP em função dos teores fracionais de hematita, goethita, gibbsita e caulinita. Foram obtidas duas equações de regressão, uma por meio do procedimento normal de regressão múltipla (equação 1) e outra introduzindo-se a condição de que o intercepto fosse igual a zero (equação 2). O diagnóstico de multicolinearidade entre as variáveis independentes apresentou o grau fraco. Os coeficientes das equações de regressão são significativos a 1% de probabilidade.

$$\text{ADSP} = -44 + 2820.\text{Hm} + 2434.\text{Gt} + 1667.\text{Gb} + 889.\text{Ct} \quad R^2 = 0,8835 \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{ADSP} = 2745.\text{Hm} + 2371.\text{Gt} + 1610.\text{Gb} + 831.\text{Ct} \quad R^2 = 0,8825 \quad (\text{eq. 2})$$

Os valores de R^2 indicam que os teores dos minerais do solo possuem excelente capacidade explicativa da ADSP. Tendo em vista que o teor fracional do mineral é adimensional, a unidade dos coeficientes da equação de regressão é a mesma de ADSP, ou seja, mg P/kg. Considerando que os minerais contribuem de forma aditiva para a ADSP do solo, os coeficientes da equação com intercepto igual a zero fornecem o valor médio da ADSP dos minerais dos solos estudados.

A capacidade adsorptiva dos minerais determinada por esse procedimento apresenta uma peculiaridade importante. Os dados são obtidos para minerais naturais (pedogenéticos), utilizando-se um mesmo método e sem aplicação de tratamentos de dissolução seletiva que possam alterar a ADSP dos minerais. Essas características conferem aos dados encontrados em bom poder comparativo da ADSP dos principais constituintes dos solos tropicais. Apesar dessas vantagens, o procedimento fornece apenas os valores médios, não sendo capaz de apresentar o valor da ADSP de cada mineral em cada solo.

Observa-se pela equação 2 que a hematita apresentou ADSP ligeiramente superior em relação à goethita. Esse resultado difere do encontrado por BIGHAM et al. (1978) e por CURI e FRANZMEIER (1984), que observaram maior ADSP na goethita. Isso mostra a pertinência da argumentação de GUALBERTO et al. (1987) de que é necessário cautela nas generalizações a respeito da capacidade adsorptiva dos óxidos de ferro. Sabe-se que a superfície específica e a ADSP dos óxidos de ferro podem variar de acordo com o ambiente de formação desses minerais. Dessa forma, é possível a obtenção de resultados diferentes, quando se trabalha com grupos de solos distintos.

A análise dos coeficientes da equação 2 mostra que a gibbsita possui aproximadamente o dobro da capacidade adsorptiva da caulinita, enquanto que a goethita e hematita possuem o triplo. Os dados confirmam a maior ADSP dos óxidos de ferro amplamente citada na literatura, mas também indicam que a ADSP da gibbsita e caulinita merecem mais atenção.

Foi calculada a contribuição de cada mineral para a ADSP do solo, multiplicando-se a ADSP média do mineral, obtida pela equação 2, pelo teor fracional do mineral no solo. A soma das contribuições de cada mineral constitui-se na ADSP calculada (ADsoma). Os dados são apresentados na Tabela 1. Observa-se que a relação entre a adsorção de fosfato medida e calculada é próxima de 1. Esse resultado era esperado, pois a equação 2, que gerou os dados utilizados no cálculo de ADsoma, possui um R^2 elevado. O coeficiente de correlação entre ADSP e ADsoma foi igual a 0,94**.

Os dados da Tabela 1 mostram que a caulinita e gibbsita apresentam contribuições importantes para a ADSP do solo, sendo que esses dois minerais juntos são responsáveis, em média, por uma maior contribuição do que aquela apresentada pelos óxidos de ferro.

A hematita, apesar de possuir a maior capacidade adsorptiva, apresentou, em média, a menor contribuição para a ADSP pelo fato de estar presente em pequena quantidade na maioria dos solos. A goethita, por estar presente em todos os solos e possuir capacidade adsorptiva alta foi responsável, em média, pela maior contribuição para a ADSP, seguida da caulinita.

Tabela 1 - Contribuições dos minerais para a ADSP do solo, ADSP do solo calculada e medida e a relação entre elas

Solo	Classe	ADSP	----- mg/kg -----				ADsoma	<u>ADSP</u>
			ADHm*	ADGt*	ADGb*	ADCt*		ADsoma
1	LF	628	400	121	65	100	686	0,91
2	LR	1028	539	173	304	154	1170	0,88
3	LR	1288	590	51	1	590	1233	1,04
5	LE	1440	398	343	458	87	1286	1,12
6	LE	1163	233	227	632	131	1222	0,95
7	LE	1420	227	321	621	187	1356	1,05
8	LU	1025	0	658	109	236	1003	1,02
9	LU	1295	0	504	766	142	1412	0,92
10	LU	1100	28	455	19	474	977	1,13
11	LV	1018	12	370	139	388	910	1,12
12	LV	1000	30	213	264	304	812	1,23
13	LV	1013	0	326	542	150	1017	1,00
14	LA	520	0	80	0	412	492	1,06

15	LA	668	0	313	0	461	774	0,86
16	LA	340	0	90	0	393	483	0,70
19	PV	943	0	560	12	426	998	0,94
20	PV	1108	47	543	19	583	1192	0,93
média		1000	147	315	232	307	1001	0,99

* AD do mineral = % do mineral na TFSA × ADSP média do mineral.
ADsoma = ADHm + ADGt + ADGb + ADCt.

Foi realizada, ainda, regressão múltipla de ADSP em função das contribuições de cada mineral para a superfície específica do solo. Foram obtidas duas equações de regressão, uma por meio do procedimento normal de regressão múltipla (equação 3) e outra introduzindo-se a condição de que o intercepto fosse igual a zero (equação 4). O diagnóstico de multicolinearidade entre as variáveis independentes apresentou o grau fraco. Os coeficientes das equações de regressão são significativos a 1% de probabilidade.

$$\text{ADSP} = 299 + 42,5.\text{SHm} + 28,2.\text{SGt} + 15,8.\text{SGb} + 8,5.\text{SCt} \quad R^2 = 0,82 \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{ADSP} = 51,4.\text{SHm} + 34,7.\text{SGt} + 22,7.\text{SGb} + 15,2.\text{SCt} \quad R^2 = 0,72 \quad (\text{eq. 4})$$

Tendo em vista que a unidade das variáveis independentes é m^2/g e a da variável dependente é $\text{mg P}/\text{kg}$, a unidade dos coeficientes da equação de regressão é $\mu\text{g P}/\text{m}^2$. Assim, os coeficientes da equação com intercepto igual a zero fornecem o valor médio da adsorção de fosfato por unidade de área dos minerais dos solos estudados.

A adsorção de fosfato por unidade de área (ADSPa) do mineral possui a característica de não depender da sua superfície específica (SE), diferindo da adsorção de fosfato por unidade de massa (ADSPm), que cresce com o aumento da SE. Assim, pelo fato da ADSPa excluir o efeito da SE, o seu valor depende unicamente da eficiência com que a superfície do mineral consegue promover a troca de ligantes. Em outras palavras, a ADSPa mede a reatividade da superfície na adsorção do fosfato.

Observa-se pela equação 4 que a hematita apresentou maior ADSPa que a goethita. Entretanto, a ADSPm desses minerais apresentou valores próximos entre si. Tendo em vista que a ADSPm é igual ao produto da ADSPa pela superfície específica ($\text{mg}/\text{kg} = \mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{m}^2/\text{g}$), constatou-se que esse fato é decorrente da maior superfície específica da goethita, que compensou sua menor ADSPa, fazendo com que sua ADSPm seja próxima da ADSPm da hematita.

A análise dos coeficientes da equação 4 mostra que os minerais podem ser ordenados, em ordem decrescente, quanto a reatividade de superfície, da seguinte forma: Hm > Gt > Gb > Ct.

Segundo PAULING (1960), ligações de caráter intermediário entre a iônica e a covalente caracterizam-se pela existência de ressonância entre ambas. O caráter iônico da ligação M-O entre um cátion e o oxigênio depende da eletronegatividade do cátion em questão. Há uma maior tendência à ionização em solução de elementos unidos por ligação de maior caráter iônico.

Com base nessas informações, espera-se que quanto menor o caráter iônico da ligação M-OH da superfície de um mineral, mais ela tenda para uma ligação covalente, dificultando a liberação do OH e diminuindo a capacidade da superfície do mineral em realizar a troca de ligantes com o fosfato. NETTO (1996) mostrou que a ordem dos valores de ADSPa encontrados para Hm, Gt, Gb e Ct pode ser explicada a partir da intensidade do caráter iônico da ligação M-OH da superfície desses minerais.

A Tabela 2 mostra os valores da adsorção de fosfato por unidade de massa e de área dos minerais. A ADSPa obtida em $\mu\text{g}/\text{m}^2$ foi transformada para $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, unidade normalmente utilizada para expressar ADSPa.

Tabela 2 - Valores de adsorção de fosfato dos minerais

ADSP	Hematita	Goethita	Gibbsita	Caulinita
mg P/kg	2745	2371	1610	831
$\mu\text{mol P}/\text{m}^2$	1,66	1,12	0,73	0,49

Literatura citada:

- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B.; BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols. II, Influence on color, surface area and phosphate retention. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 825-830, 1978.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 341-346, 1984.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e do Planalto Central. *R. Bras. Ci. Solo*, 11: 245-252, 1987.
- NETTO, A.R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa, UFV, 1996. 144 p. (Tese M.S.).
- PAULING, L. The nature of the chemical bond. New York, Cornell University Press, 1960. 644 p.