

# COMISSÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

## CINÉTICA DE SORÇÃO DE FÓSFORO EM ALGUNS SOLOS DE MINAS GERAIS<sup>(1)</sup>

C. REIS<sup>(2)</sup>, J. D. FABRIS<sup>(3,7)</sup>, R. F. NOVAIS<sup>(4,7)</sup>, A. F. C. BAHIA FILHO<sup>(3)</sup>,  
D. P. SANTANA<sup>(3,7)</sup>, N. CURI<sup>(5)</sup> & J. M. D. COEY<sup>(6)</sup>

### RESUMO

Os processos cinéticos e termodinâmicos envolvidos nos mecanismos de troca de fósforo no sistema fase sólida-solução do solo são ainda pouco conhecidos. O propósito do presente trabalho foi investigar o comportamento dinâmico do fósforo em sistemas multifásicos. Como fase sólida, foram utilizadas as frações argila de onze amostras de duas pedossequências do Estado de Minas Gerais: uma com litologia variando em proporções de rochas pelíticas e de tufito; outra de arenito e de basalto. É proposto um modelo cinético para descrever a dinâmica de sorção do fósforo. Estimaram-se as constantes de taxa de reação ( $k_i$ ,  $i = \pm 1, \pm 2$ ) de primeira ordem, para as duas primeiras etapas consecutivas do mecanismo múltiplo de reação. Na maior parte das amostras, metade do fósforo adicionado (2 g de P kg<sup>-1</sup> de solo) foi adsorvida entre 30 e 90 minutos de reação. Como tendência geral, a constante de equilíbrio da primeira etapa do processo foi menor do que 1, indicando que a reação reversa (dessorção) é termodinamicamente favorecida no equilíbrio (variação da energia livre padrão de Gibbs,  $\Delta G^\ddagger > 0$ ), exceto para uma amostra. Não houve correlação significativa entre  $k$  e magnetização, o que reflete a influência de rocha máfica no material de origem.

**Termos de indexação:** solos magnéticos, óxidos de ferro.

### SUMMARY: KINETICS OF PHOSPHORUS SORPTION IN SOME SOILS OF THE STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL

*The kinetics and thermodynamics of reactions related to phosphorus exchange in solid phase-soil solution are complex and still not well understood. The objective of this study was to examine the dynamics of phosphorus in multiphase systems. The solid phase was the clay fraction of two soil sequences from the State of Minas Gerais, Brazil: one varying in degree of pelitic rock and tuffite, and the other in the ratio of sandstone and basalt in the bedrock. A kinetic model is proposed to describe the phosphorus sorption dynamics. The first order rate constants ( $k_i$ ,  $i = \pm 1, \pm 2$ ) were estimated for the first two steps of the reaction in the multiple consecutive processes. There was no significant correlation between  $k$  and magnetization, a physical indicator of the influence of mafic rock on the parent material. For most samples, half of the*

(1) Parte da tese de mestrado do primeiro autor, apresentada ao Departamento de Química da UFV, realizada com apoio financeiro do CNPq, da FAPEMIG e da Comissão das Comunidades Europeias (Projeto ISC-CT90-0856). Recebido para publicação em setembro de 1994 e aprovado em julho de 1995.

(2) Professor Assistente, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa, MG.

(3) Pesquisador, EMBRAPA/CNPMS, Caixa Postal 151, 35701-970 Sete Lagoas, MG.

(4) Professor Titular, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa, MG.

(5) Professor Titular, Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura de Lavras, Caixa Postal 37, 37200-000 Lavras, MG.

(6) Professor Titular, Department of Pure and Applied Physics, Trinity College, University of Dublin, Dublin 2, Ireland.

(7) Bolsista do CNPq.

added phosphorus (2 g P kg<sup>-1</sup> soil) was adsorbed between 30 and 90 minutes of reaction. As a general trend, the equilibrium constant of the first step was less than 1 in all but one sample, meaning that the reverse reaction (desorption) is thermodynamically favored in the equilibrium (change of the standard Gibbs free energy,  $\Delta G_i^\circ > 0$ ).

*Index terms: magnetic soils, iron oxides.*

## INTRODUÇÃO

Os processos envolvidos na adsorção e na dessorção iônicas, no sistema solo-solução do solo-planta são complexos. As maiores dificuldades surgem da necessidade de conhecer as naturezas física e química do sistema, sobretudo da fase mineral, onde os fenômenos de adsorção-dessorção iônica ocorrem.

A fração argila dos solos tropicais é comumente composta de uma mistura de óxidos de ferro e de alumínio e de silicatos. Os óxidos de ferro (termo que, aqui, inclui os hidróxidos e os oxiidróxidos) ocorrem com graus variáveis de substituição isomórfica, notadamente por alumínio e por titânio, que levam a gradientes de séries substitucionais, nos limites estequiométricos dos membros finais, como hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) (Resende et al., 1986; Coey, 1988; Goulart et al., 1994). Além dos óxidos, esses solos tendem a concentrar majoritariamente aluminossilicatos do tipo 1:1.

Os solos magnéticos dão valores de magnetização de saturação superiores a 1 JT<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>. De modo geral, são de grande potencial agrícola e boa resposta às adubações. A razão dessa característica ainda não é completamente conhecida, mas supõe-se: (a) que o alto teor relativo de micronutrientes (Curi, 1983; Resende et al., 1986; Ferreira et al., 1994) contribua para absorção e metabolismo de outros nutrientes pela planta e/ou (b) que a mineralogia desses solos (ricos em óxidos de ferro de alta magnetização, como maghemita e magnetita) favoreça a disponibilidade de nutrientes, por razões de termodinâmica de superfície. A primeira possibilidade foi explorada por Ferreira et al. (1994), que observaram alta correlação entre os teores de alguns micronutrientes (Fe e Cu) com magnetização, para duas pedossequências do Estado de Minas Gerais. A segunda hipótese para explicar o comportamento diferenciado dos solos magnéticos é tema de parte do presente trabalho.

Metodologicamente, o equacionamento cinético é considerado preliminar ao estudo termodinâmico da associação de íons à superfície de minerais. O conhecimento dos mecanismos de reação, da cinética e dos parâmetros energéticos dessas reações dão os subsídios fundamentais para melhor compreensão dos processos envolvidos na interação fase sólida-solução do solo-planta e, assim, da capacidade de suprir nutrientes para as culturas (Hingston et al., 1967; Bittencourt & Zambello Jr., 1974; Singh et al., 1983; Torrent et al., 1990).

O estabelecimento de um modelo físico-químico razoavelmente seguro da dinâmica de íons envolvendo a fase mineral encontra dificuldades, principal-

mente em razão de as partículas, que formam o substrato reativo, terem: (a) composição químico-mineralógica não homogênea, sobretudo na superfície, e (b) morfologias e dimensões variáveis, em um mesmo material de solo.

Isotermas do tipo Langmuir descrevem o sistema em equilíbrio com base em um modelo preestabelecido de interação soluto-substrato e dão boa previsão para a quantidade máxima adsorvida, mas muito pouca informação sobre a energética e o mecanismo cinético das reações de adsorção e de dessorção (Veith & Spósito, 1977; Kuo, 1988; Violante et al., 1991).

Muitos pesquisadores têm utilizado a dependência da reação com o tempo, a fim de estabelecer a cinética e os mecanismos de reações químicas no solo (Li et al., 1972; Kuo & Lotse, 1972, 1973; Griffin & Jurinak, 1974; Barrow et al., 1981; Singh et al., 1983; Bolan et al., 1985; Gimenez et al., 1991). Vários modelos têm sido propostos para reações do tipo adsorção-dessorção, com base em mecanismos de primeira e de segunda ordens. Um ponto comum nesses modelos é que adsorção de íons nas superfícies dos minerais não se verifica em apenas uma etapa. Além disso, a taxa da reação na primeira etapa é maior do que na segunda (Li et al., 1972; Bittencourt & Zambello Jr., 1974; Griffin & Jurinak, 1974; Gonçalves et al., 1985).

Do ponto de vista teórico, a análise cinética da adsorção-dessorção envolvendo determinado íon pode fornecer dados globais médios das taxas de reação, em particular, da constante de taxa de reação ( $k$ , que tem dimensão do inverso do tempo, para a reação de primeira ordem). Num processo elementar, envolvendo mais de uma etapa, de adsorção ( $k_{+i}$ , constante de taxa da reação direta da etapa  $i$ , min<sup>-1</sup>) e de dessorção ( $k_{-i}$ , constante de taxa da reação reversa da etapa  $i$ , min<sup>-1</sup>), a constante de equilíbrio químico ( $K_{\text{eq},i}$ , no presente caso, adimensional) é formalmente dada pela razão:

$$K_{\text{eq},i} = \frac{k_{+i}}{k_{-i}} = \frac{\text{Adsorção}}{\text{Dessorção}} \quad [1]$$

Num sistema em equilíbrio,  $K_{\text{eq},i}$  é relacionada à variação de energia livre padrão da reação  $i$ , por

$$\Delta G_i^\circ = -RT \ln K_{\text{eq},i} \quad [2]$$

onde:

$R$  é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e  $T$ , a temperatura absoluta (298,15 K). Assim, a estimativa de  $k_{+i}$  e  $k_{-i}$  permite avaliar a variação de energia de ativação global da etapa  $i$  ( $E_i^\ddagger$ , J mol<sup>-1</sup>) de um processo de primeira ordem, pela lei de Arrhenius:

$$k_i = k_{0,i} e^{-E_i^\ddagger/RT} \quad [3]$$

onde  $i = \pm 1, \pm 2$ ;  $k_{0,i}$  é o fator pré-exponencial e  $E_i^\#$ , a energia de ativação.

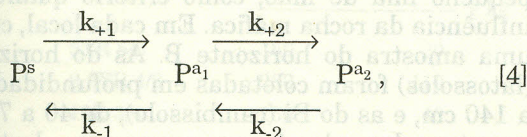
Experimentalmente, estima-se  $E^\#$  pela dependência de  $k$  com a temperatura, na função linear  $\ln(k)$  versus  $1/T$ , da equação [3].

O tratamento numérico de ajuste à forma integrada da equação da cinética de primeira ordem depende do estabelecimento do modelo cinético, para a estimativa das constantes cinéticas características ( $k_i$ ) das reações diretas ( $i = +1, +2$ ) e reversas ( $i = -1, -2$ ). Do ponto de vista do modelo cinético, é razoável supor que a reação se processa por um mecanismo de primeira ordem. Interpretação semelhante foi dada por Tokunaga & Shiokawa (1980), Yamshita et al. (1980) e Gimenez et al. (1991), para processos de adsorção de íons.

O comportamento cinético deste sistema, no entanto, é muito complexo em razão de: (a) o sistema de fases ser heterogêneo, formado de uma solução de composição e concentrações controladas e de uma fase sólida; (b) a fase sólida ser constituída por mistura não definida de minerais, inclusive com relação à distribuição e associação, mesmo nas partículas individuais de argila; (c) as dimensões das partículas seguirem distribuição não conhecida *a priori*; (d) a forma das partículas ser variável e (e) a superfície reativa ser irregular.

Formalmente, o modelo baseia-se em múltiplas reações reversíveis de primeira ordem e que foram preliminarmente identificadas por inspeção da figura 1 relacionando concentração de fósforo em solução versus tempo. De acordo com este modelo, cada reação constitui uma etapa, podendo ocorrer em duas ou mais etapas consecutivas, de tal sorte que os mecanismos de cada reação, para efeitos práticos, podem ser considerados mutuamente independentes. Li et al. (1972) deram interpretação similar no estudo dos processos de troca de íons fosfato, em sedimentos de lagos. Nesse estudo, o processo foi interpretado como tendo três reações simultâneas de primeira ordem, mas praticamente interindependentes, apesar de o percurso cinético na curva concentração versus tempo ter mostrado patamares de processos.

A reação em duas etapas consecutivas reversíveis pode ser esquematizada da seguinte maneira:



onde:

$P^s = P^{s_1} + P^{s_2}$  representa a concentração de fósforo no sobrenadante.

Resolvendo a equação diferencial da taxa de reação para a primeira etapa ( $P^{s_1} \xrightarrow{k_{+1}} P^{a_1}$ ), considerada independente, tem-se:

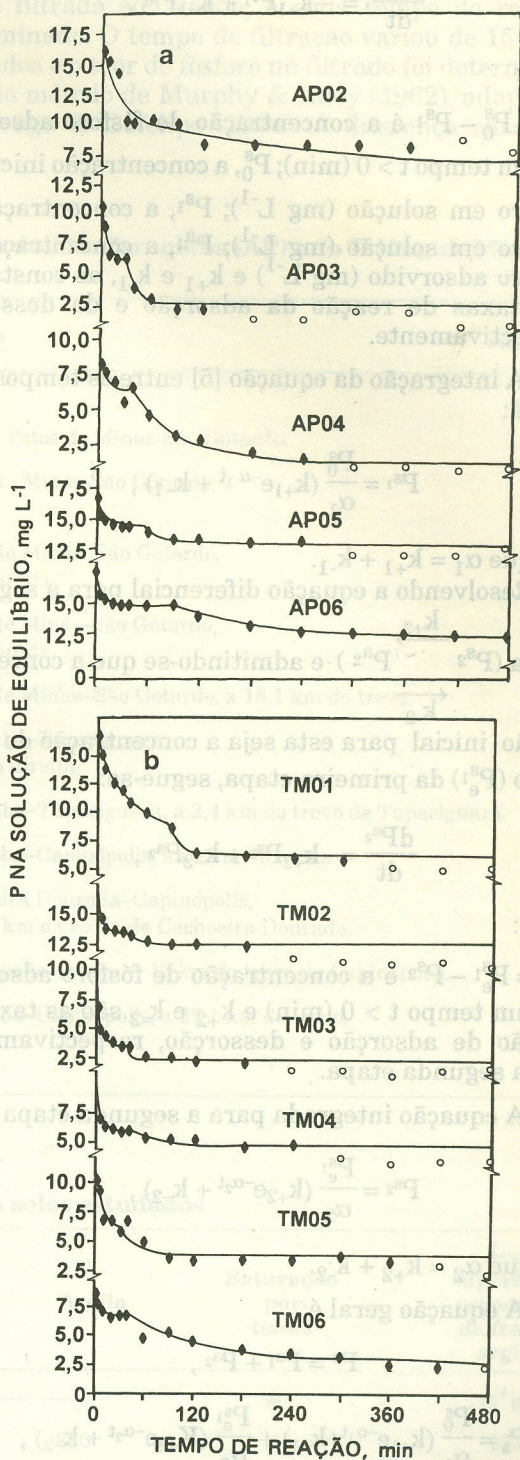


Figura 1. Concentração de fósforo na solução de equilíbrio, na fração argila de amostras de solos das regiões do Alto Paranaíba (a) e do Triângulo Mineiro (b). A linha cheia representa o ajuste não linear da função integrada de um modelo de primeira ordem múltiplo, consideradas somente as duas primeiras etapas reversíveis do processo. Os pontos representados por círculos vazios não foram considerados nos ajustes. Os valores estimados dos parâmetros cinéticos estão no Quadro 3. Em 10 ml de uma solução de 20 mg de P L<sup>-1</sup> foi adicionado 0,1 g da fração argila e agitado em seguida.

$$\frac{dP^{s_1}}{dt} = -k_{+1}P^{s_1} + k_{-1}P^{a_1}, \quad [5]$$

onde:

$P^{a_1} = P_0^s - P^{s_1}$  é a concentração de fósforo adsorvido em um tempo  $t > 0$  (min);  $P_0^s$ , a concentração inicial de fósforo em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $P^{s_1}$ , a concentração de fósforo em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $P^{a_1}$ , a concentração de fósforo adsorvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $k_{+1}$  e  $k_{-1}$ , as constantes das taxas de reação da adsorção e da dessorção respectivamente.

A integração da equação [5] entre os tempos zero e  $t$  dá:

$$P^{s_1} = \frac{P_0^s}{\alpha_1} (k_{+1}e^{-\alpha_1 t} + k_{-1}), \quad [6]$$

em que  $\alpha_1 = k_{+1} + k_{-1}$ .

Resolvendo a equação diferencial para a segunda

etapa ( $P^{s_2} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} P^{a_2}$ ) e admitindo-se que a concentração inicial para esta seja a concentração de equilíbrio ( $P_e^{s_1}$ ) da primeira etapa, segue-se:

$$\frac{dP^{s_2}}{dt} = -k_{+2}P^{s_2} + k_{-2}P^{a_2}, \quad [7]$$

onde:

$P^{a_2} = P_e^{s_1} - P^{s_2}$  é a concentração de fósforo adsorvido em um tempo  $t > 0$  (min) e  $k_{+2}$  e  $k_{-2}$  são as taxas de reação de adsorção e dessorção, respectivamente, desta segunda etapa.

A equação integrada para a segunda etapa é:

$$P^{s_2} = \frac{P_e^{s_1}}{\alpha_2} (k_{+2}e^{-\alpha_2 t} + k_{-2}), \quad [8]$$

em que  $\alpha_2 = k_{+2} + k_{-2}$ .

A equação geral é:

$$P^s = P^{s_1} + P^{s_2}, \quad [9]$$

$$P^s = \frac{P_0^s}{\alpha_1} (k_{+1}e^{-\alpha_1 t} + k_{-1}) + \frac{P_e^{s_1}}{\alpha_2} (k_{+2}e^{-\alpha_2 t} + k_{-2}), \quad [10]$$

tal que  $P^{s_1} = 0$ , para  $t > t_c$  e  $P^{s_2} = 0$ , para  $t \leq t_c$ , sendo  $t_c$  o tempo crítico que caracteriza o fim da primeira etapa e o início da segunda. Esta condição de contorno permite gerar uma solução matemática algo distinta daquela proposta por Chrastil (1993), para o caso de reações de primeira ordem consecutivas reversíveis.

Experimentalmente, aparecem algumas dificuldades. Mais particularmente, o tempo de filtração e a temperatura do sistema nem sempre podem ser rigidamente controlados, em virtude da alta taxa da reação no início do processo.

A resolução gráfica dos processos de adsorção em duas etapas de diferentes taxas não constitui prova definitiva de que apenas duas reações estejam envolvidas no processo de adsorção. Segundo Li et al. (1972), outras reações podem também ocorrer, mas não com taxas suficientemente diferentes para permitir uma resolução por aproximação gráfica. Além disso, embora duas taxas distintas tenham sido observadas, a aproximação gráfica não indica se essa diferença nas taxas é controlada por fator químico ou físico (como interações eletrostáticas). Para separar os tipos de adsorção, física e química, seria necessário calcular a entalpia do processo para ambas as etapas. Griffin & Jurinak (1974), estudando a cinética de interação de fósforo na superfície de calcita, calcularam, usando a equação de Arrhenius ([3]), a entalpia do processo e concluíram que a fase mais rápida da reação estava relacionada a uma interação eletrostática, enquanto a lenta, aos processos de formação de ligações químicas, com precipitação de compostos de fosfato sobre a superfície da calcita.

Os objetivos do presente trabalho foram: (a) estabelecer um modelo cinético para a dinâmica de fósforo na fase sólida-solução, da fração argila de duas seqüências de solos, que variem em comportamento magnético, e (b) buscar eventuais correlações entre a magnetização (e, portanto, a composição de minerais magnéticos) e os parâmetros cinéticos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas onze amostras da fração argila de dois grupos de solos, selecionados de acordo com a litologia dos materiais de origem. As amostras foram coletadas de duas seqüências de solos: uma com influência variável de tufito (seqüência AP) no material de origem e outra com influência de basalto (seqüência TM). A identificação dos solos, os locais de coleta e as características físicas e químicas das amostras são apresentados nos quadros 1 e 2. A natureza desses pedossistemas foi descrita por Ferreira (1991) e Ferreira et al. (1994). A seleção dos locais de amostragem foi feita com base na atração da massa do solo por um pequeno ímã de mão, como critério qualitativo da influência da rocha máfica. Em cada local, coletou-se uma amostra do horizonte B. As do horizonte Bw (latossolos) foram coletadas em profundidades de 70 a 140 cm, e as do Bi (cambissolo), de 40 a 70 cm. As amostras dos solos foram secas ao ar, destorroadas manualmente e, em seguida, peneiradas em peneira de malha de 2 mm, para obter a terra fina seca ao ar (TFSA). As frações argila foram obtidas por dispersão de 100 g da TFSA em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $10 \text{ g L}^{-1}$  sob ultra-som, em equipamento Thornton GA 900. As suspensões foram transferidas para provetas de um litro, submetidas à agitação e deixadas em repouso por oito horas. Sifonou-se a camada correspondente a 10 cm da superfície de cada suspensão. As amostras foram deixadas secar à temperatura ambiente.

A 0,1 g de argila adicionados 10mL de uma solução de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> (pH 7), contendo 20 mg de P L<sup>-1</sup> na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, sob agitação. Arbitrariamente, foram estabelecidos 14 intervalos de tempo para as reações (Reis, 1992): 1, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 240, 300, 360, 420 e 480 min.

A suspensão foi mantida em banho-maria a 25 ± 1°C e filtrada sob vácuo, a cada tempo de reação determinado. O tempo de filtração variou de 15 a 25 segundos e o teor de fósforo no filtrado foi determinado pelo método de Murphy & Riley (1962), adaptado por Braga & Defelipo (1974). A diferença entre as

**Quadro 1. Identificação dos solos e local de coleta das amostras do Alto Paranaíba (AP) e do Triângulo Mineiro (TM), (Ferreira et al., 1994)**

Amostra <sup>(1)</sup>	Classificação <sup>(2)</sup>	Local de coleta das amostras	Altitude m
AP02	Latossolo variação una (LU)	Rodovia BR 354, km 85, sentido Patos de Minas-São Gotardo.	1.100
AP03	Latossolo roxo (LR)	Rodovia BR 354, sentido Patos de Minas-São Gotardo, a 10,3 km do trevo (km 16).	905
AP04	Latossolo vermelho-escuro (LE)	Rodovia BR 354, sentido Patos de Minas-São Gotardo, a 2,5 km do trevo, na margem direita.	840
AP05	Cambissolo (C)	Rodovia BR 354, sentido Patos de Mina-São Gotardo, a 1,5 km do trevo, na margem direita.	800
AP06	Latossolo roxo (LR)	Rodovia BR 354, sentido Patos de Minas-São Gotardo, a 18,1 km do trevo.	860
TM01	Latossolo vermelho-amarelo (LV)	Rodovia BR 452, sentido Xapetuba-Tupaciguara, a 21,2 km de Xapetuba, margem direita.	870
TM02	Latossolo vermelho-escuro (LE)	Rodovia BR 452, sentido Xapetuba-Tupaciguara, a 2,4 km do trevo de Tupaciguara.	830
TM03	Latossolo vermelho-escuro (LE)	Rodovia BR 154, sentido Ituiutaba-Capinópolis, a 24 km do trevo.	650
TM04	Latossolo roxo eutrófico (LRe)	Rodovia BR 154, sentido Cachoeira Dourada-Capinópolis, a 5,5 km do porto da balsa e a 2 km da saída de Cachoeira Dourada.	490
TM05	Latossolo roxo distrófico (LRd)	Rodovia BR 226, sentido Capinópolis-Ipiaçu, a 13 km do trevo de Capinópolis.	530
TM06	Latossolo vermelho-escuro intermediário para latossolo roxo (LE/LR)	Rodovia BR 154, sentido Ituiutaba-Capinópolis, a 26,1 km do trevo.	570

<sup>(1)</sup> AP: Alto Paranaíba; TM: Triângulo Mineiro. <sup>(2)</sup> Cf. Camargo et al. (1987).

**Quadro 2. Características físicas e químicas das amostras dos solos estudados**

Amostra <sup>(1)</sup>	Cor úmida	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	g kg <sup>-1</sup>			Saturação por bases %	Área superficial específica da fração argila m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
			Areia	Silte	Argila		
AP02	5YR 5/8	150	20	130	850	3	233
AP03	2,5YR 4/8	280	110	290	600	11	297
AP04	10R 3/4	160	40	180	780	7	258
AP05	5YR 6/6	110	50	310	640	7	255
AP06	10R 3/6	240	90	180	730	6	158
TM01	5YR 5/6	70	130	170	700	9	189
TM02	2,5YR 3/6	90	330	270	400	21	323
TM03	2,5YR 3/6	90	620	80	300	20	376
TM04	10R 3/6	240	40	190	770	46	228
TM05	10R 3/4	260	50	200	750	17	210
TM06	10R 3/4	150	420	80	500	50	288

<sup>(1)</sup> AP: Alto Paranaíba; TM: Triângulo Mineiro. <sup>(2)</sup> Extraído com ataque sulfúrico.

concentrações de fósforo adicionada ( $P^s$ ) e determinada ( $P^a$ ) foi considerada como sendo o fósforo adsorvido ( $P^a$ ).

A equação cinética de primeira ordem múltipla, na sua forma integrada, foi ajustada aos dados de concentração de fósforo em solução ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) versus tempo de reação (min). Foi escrito um programa de computador em linguagem Fortran para o processo iterativo de convergência, baseado no algoritmo de aproximação não linear de Marquardt (1959, 1963).

Para verificar eventuais influências na taxa de reação, a proporção de alumínio isomorficamente substituinte foi estimada com base nos deslocamentos das posições dos reflexos (110) e (111) da goethita e (110) da hematita, dos difratogramas de raios X ( $\text{CuK}\alpha$ ), pelo método do pó.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das formas das curvas de concentração de fósforo versus tempo de reação (Figura 1) evidencia duas etapas principais, sendo a primeira, em geral, mais rápida do que a segunda ( $k_{+1} > k_{+2}$ ), exceto para a amostra AP03 e, menos claramente, para TM01 (Quadro 3). Verificou-se, nessas duas amostras, uma segunda reação bastante rápida, seguida, possivelmente, de uma terceira mais lenta (Figura 1). A tendência geral, no entanto, de uma primeira etapa rápida e uma segunda mais lenta, está coerente com resultados obtidos por Griffin & Jurinak (1974) e Madrid & Posner (1979), em estudo da cinética de reações de adsorção de fosfato por calcita e goethita respectivamente. Em alguns casos, uma terceira etapa é perceptível, mas, por busca de simplificações na análise numérica, não foi considerada. A reação mais

lenta, segunda etapa do processo, é a fase limitante da taxa de adsorção, no intervalo de tempo estudado, e atingiu o equilíbrio entre 120 min, para a amostra AP03, e 480 min, para as amostras AP06 e TM06.

A análise das curvas cinéticas foi feita em duas partes: (a) graficamente, para a identificação dos limites de tempo da primeira reação e (b) numericamente, para estimativa das constantes cinéticas e refinamento de busca do tempo crítico, limítrofe entre a primeira e a segunda etapas.

Da análise gráfica, foi possível observar que a primeira etapa da reação completou-se entre 30 e 90 min, em todas as amostras, e foi nesse intervalo de tempo que mais de 50% do fósforo adicionado foi adsorvido, exceto nas amostras AP05, AP06 e TM02 (Figura 1).

Neste trabalho não foram calculados os potenciais termodinâmicos, como entalpias de ligação e energias de ativação, mas é razoável supor, por analogia, baseando-se nas taxas de reação para a primeira e segunda etapas, que o processo também se dá, inicialmente, por interação eletrostática não específica e, depois, por mecanismo químico, com formação de complexos nas superfícies dos minerais.

Não houve correlação significativa entre as constantes de taxa de reação e os valores de magnetização de saturação -  $\sigma$  (Quadro 3), que reflete as proporções de minerais magnéticos. Tampouco foi verificada correlação entre  $\sigma$  e a área superficial específica da fração argila (Quadro 2).

A fração argila de todos esses solos contém caulinita, gibbsita e goethita (Ferreira et al., 1994). A dos latossolos roxos (AP03, AP06, TM04 e TM05) concentram altas quantidades de hematita (Quadro 4). Essas quatro amostras são também as mais magnéticas,

**Quadro 3. Valores estimados da taxa das reações de adsorção ( $k_{+1}$ ,  $k_{+2}$ ) e de dessorção ( $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ) de P; constantes de equilíbrio ( $K_{eq,i}$ ) da primeira ( $i = 1$ ) e da segunda ( $i = 2$ ) etapas do processo adsorção-dessorção de P; tempo crítico ( $t_c$ ), que caracteriza o final da primeira etapa e o início da segunda; coeficiente de determinação ( $r^2$ ) entre as constantes de taxa de reação, e os valores de magnetização de saturação ( $\sigma$ ) das duas primeiras etapas do processo de adsorção de P, empregando o modelo cinético múltiplo de primeira ordem**

Amostra <sup>(1)</sup>	$k_{+1}$	$k_{-1}$	$K_{eq,1}$	$k_{+2}$	$k_{-2}$	$K_{eq,2}$	$t_c$	$r^2$	$\sigma^{(2)}$
	min <sup>-1</sup>			min <sup>-1</sup>			min	%	JT <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
AP02	0,025	0,029	0,86	0,001	0,002	0,50	79,5	94,3	0,027 ± 0,008
AP03	0,062	0,068	0,91	0,118	0,104	1,13	33,4	97,3	2,599 ± 0,007
AP04	0,070	0,100	0,70	0,027	0,026	1,04	35,8	91,4	0,352 ± 0,011
AP05	0,034	0,166	0,20	0,006	0,080	0,08	57,7	98,6	0,083 ± 0,006
AP06	0,067	0,254	0,26	0,002	0,009	0,22	93,2	96,1	1,314 ± 0,009
TM01	0,015	0,016	0,94	0,020	0,051	0,39	88,1	99,1	0,004 ± 0,003
TM02	0,074	0,215	0,34	0,003	0,033	0,09	41,9	98,9	0,140 ± 0,010
TM03	0,200	0,088	2,27	0,087	0,151	0,58	37,7	98,0	0,904 ± 0,011
TM04	0,164	0,167	0,98	0,006	0,020	0,30	45,2	98,9	2,262 ± 0,008
TM05	0,056	0,071	0,79	0,027	0,045	0,60	30,8	92,0	2,598 ± 0,013
TM06	0,053	0,162	0,33	0,009	0,006	1,50	72,1	94,4	1,107 ± 0,021

<sup>(1)</sup> AP: Alto Paranaíba; TM: Triângulo Mineiro. <sup>(2)</sup> Magnetização de saturação medida com magnetômetro portátil (Coey et al., 1992) e desvio-padrão obtido de dez medidas consecutivas.

**Quadro 4. Cor da amostra úmida, relação [Gt(110)]/[Gt(100) + Hm(012)], teor de ferro extraído com a mistura de ditionito-citrato-bicarbonato ( $Fe_d$ ), ferro goethítico ( $Fe_{Gt}$ ), ferro hematítico ( $Fe_{Hm}$ ), goethita (Gt) e hematita (Hm) na fração argila dos materiais de solo estudados (Ferreira, 1991) e estimativa da substituição isomórfica de ferro por alumínio nos óxidos de ferro**

Amostra	Cor úmida	$\frac{Gt(110)}{Gt(110) + Hm(012)}$	$Fe_d$	$Fe_{Gt}$	$Fe_{Hm}$	Gt	Hm	Substituição isomórfica de Fe por Al <sup>(1)</sup>	
								Gt	Hm
						g kg <sup>-1</sup>			
						— cmol mol <sup>-1</sup> —			
AP02	5,0YR 4/6	1,00	116	116	-	184	-	29	-
AP03	2,5YR 3/4	0,11	190	21	169	33	242	18	16
AP04	2,5YR 3/6	0,49	118	58	60	92	86	18	14
AP05	2,5YR 4/6	0,75	104	78	26	124	37	23	14
AP06	2,5YR 3/6	0,16	179	29	150	46	214	23	14
TM01	5,0YR 4/6	1,00	43	43	68	-	-	35	15
TM02	2,5YR 4/6	0,35	101	35	66	56	94	39	13
TM03	2,5YR 4/6	0,25	122	31	91	49	130	16	16
TM04	2,5YR 3/6	0,08	149	12	137	19	196	22	16
TM05	2,5YR 3/6	0,07	151	11	140	17	200	17	15
TM06	2,5YR 4/6	0,21	146	31	115	49	164	24	16

<sup>(1)</sup> A partir dos reflexos (110) e (111) da goethita e (110) da hematita, de difratogramas de raios X (CuK $\alpha$ ).

pela presença de Ti-maghemita, que ocorre nos solos derivados de basalto (Coey et al., 1991), ou Mg-maghemita, nos derivados de tufito (Fabris et al., 1994, 1995).

A natureza dos óxidos de ferro, hematita e goethita, quantitativamente dominantes (Quadro 4) não influencia significativamente as taxas dos processos, como seria de esperar. De fato, não somente a natureza mineralógica do óxido de ferro, mas também a simetria de coordenação Fe-O condicionam as ligações O-H e suas interações na superfície. O valor médio de pKa para a ionização do tipo  $Fe - OH \rightleftharpoons Fe - O^- + H^+$  na superfície da maghemita é da ordem de 8,3, enquanto para a hematita é de 10,2 (Watanabe & Seto, 1993). Há razões suficientes para supor que a substituição isomórfica do ferro pelo alumínio provocasse alterações significativas nesses valores e, portanto, na natureza dos processos de sorção. Esse efeito não foi verificado no presente estudo (Quadro 3).

Os valores de constante de equilíbrio  $K_{eq} < 1$  revelam que as reações reversas (dessorção) são termodinamicamente favorecidas (variação da energia livre padrão de Gibbs,  $\Delta G^\circ > 0$ ). Para a primeira etapa do processo, isso significa que as concentrações de fósforo em solução são maiores do que as de fósforo adsorvido. Essa foi a tendência geral. Uma exceção foi  $K_{eq,1} = 2,27$  para a amostra TM03. Para a segunda etapa,  $K_{eq,2} > 1$  para as amostras AP03, AP04 e TM06.

## CONCLUSÕES

1. O processo de adsorção de P ocorreu em mais de uma etapa, para todas as amostras, e, para a maioria delas, mais da metade do fósforo adicionado

foi adsorvida na reação mais rápida, que se completou entre 30 e 90 minutos.

2. O mecanismo cinético multifásico com reações reversíveis de primeira ordem aqui proposto explica, em significativa extensão, o processo de sorção de fósforo no material de solos estudados, possibilitando o cálculo das constantes de taxas de reação para as duas etapas da reação, que são virtualmente interindependentes.

3. Não foi possível observar correlação alguma quantitativamente significativa entre os valores das constantes de taxa de reação e os de magnetização de saturação da terra fina seca ao ar, nas pedossequências estudadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Professores Antônio Taranto Goulart (UFV), Sandra A. D. Ferreira e Maria F. Fontes (UFES) a colaboração na coleta e na preparação das amostras de solo, e ao Professor Walter Brune (UFV), as sugestões apresentadas.

## LITERATURA CITADA

- BARROW, N.J.; MADRID, L. & POSNER, A.M. A Partial model for the rate of adsorption and desorption of phosphate by goethite. *J. Soil Sci., London*, 32:399-407, 1981.
- BITTENCOURT, V. C. & ZAMBELLO JR., E. Comportamento do fósforo em solos tropicais: II. Cinética de retenção. In: REUNIÃO ANUAL DE FERTILIDADE DO SOLO, 9., Belo Horizonte, 1974.

- BOLAN, N.S.; BARROW, N.J. & POSNER, A.M. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. *J. Soil Sci.*, London, 36:187-197, 1985.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, Viçosa, 21:73-85, 1974.
- CAMARGO, M.N.; KLAMT, E. & KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. *B. Inf. da SBCS*, Campinas, 12:11-33, 1987.
- CHRASIL, J. Determination of the first-order consecutive reversible reaction kinetics. *Computers Chem.*, New York, 17:103-106, 1993.
- COEY, J.M.D. Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A. & SCHWERTMANN, U, eds. *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Reidel Publishing, 1988. p.397-466.
- COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J. & FABRIS, J.D. A portabel soil magnetometer. *R. Fís. Apl. Instr.*, São Paulo, 7:25-30, 1992.
- COEY, J.M.D.; FABRIS, J.D. & RESENDE, M. <sup>57</sup>Fe Mössbauer studies of oxisols. *Hyp. Int.*, Basel, 66:51-62, 1991.
- CURI, N. Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado)
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; SANTANA, D.P.; GOULART, A.T.; FONTES, M.F. & CURI, N. Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite. *Hyp. Int.*, Basel, 91:751-757, 1994.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; QI, Q. & Mussel, W. da N. Characterization of Mg-maghemite from tuffite. *Am. Miner.*, Washington, 80:664-669, 1995.
- FERREIRA, S.A.D. Relação entre magnetismo e teores de elementos traços em solos de duas regiões de Minas Gerais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1991. 94p. (Tese de Mestrado)
- FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E. & COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do Estado de Minas Gerais. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 18:167-174, 1994.
- GIMENEZ, S.M.N.; GUIMARÃES, J.R. & JARDIM, W.F. Modelagem da adsorção-dessorção do fósforo no sedimento da lagoa do Taquaral. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 14., Caxambu (MG), 1991. Anais. São Paulo, Sociedade Brasileira de Química, 1991. p.QA-23.
- GONÇALVES, J.L.M.; FIRME, D.J.; NOVAIS, R.F. & RIBEIRO, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 9:107-111, 1985.
- GOULART, A.T.; JESUS FILHO, M.F.; FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Characterization of a soil ilmenite from basalt. *Hyp. Int.*, Basel, 91:771-775, 1994.
- GRIFFIN, R.A. & JURINAK, J. Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 38:75-79, 1974.
- HINGSTON, F.; ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions. *Nature*, London, 215:1459-1461, 1967.
- KUO, S. Application of a modified Langmuir isotherm to phosphate sorption by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 52:97-102, 1988.
- KUO, S. & LOTSE, E.G. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 36:725-729, 1972.
- KUO, S. & LOTSE, E.G. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.*, Baltimore, 116:400-405, 1973.
- LI, W.C.; ARMSTRONG, D.E.; WILLIAMS, J.D.H.; HARRIS, R.F. & SYERS, J.K. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 36:279-285, 1972.
- MADRID, L. & POSNER, A.M. Desorption of phosphate from goethite. *J. Soil Sci.*, London, 30:697-707, 1979.
- MARQUARDT, D.W. Solution of nonlinear chemical engineering models. *Chem. Eng. Progress*, New York, 55:65-70, 1959.
- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, Philadelphia, 11:431-441, 1963.
- MURPHY, J. & RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 27:31-36, 1962.
- REIS, C. Modelo cinético de sorção de fosfato em algumas amostras de solos de Minas Gerais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1992. 72p. (Tese de Mestrado)
- RESENDE, M.; SANTANA, D. P.; FRANZMEIER, D. P. & COEY, J. M.D. Magnetic properties of Brazilian Oxisols. In: CAMARGO, M. N. & BEINROTH, F. H., eds. *Eight International Soil Classification Workshop*, Rio de Janeiro/Brasília, EMBRAPA-SNLCs and USDA-SCS/SMSS, 1986. p.78-108.
- SINGH, R.; MÖLLER, M.R.F. & FERREIRA, W. de A. Cinética da sorção de fósforo em solos dos trópicos úmidos da Amazônia. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas 7:227-231, 1983.
- TOKUNAGA, S. & SHIOKAWA, J. Adsorption of orthophosphate on a synthetic silica-alumina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Tokyo, 53:402-406, 1980.
- TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 54:1007-1012, 1990.
- VEITH, J.A. & SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 41:697-702, 1977.
- VIOLANTE, A.; COLOMBO, C. & BUONDONNO, A. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 55:65-70, 1991.
- WATANABE, H. & SETO, J. Specific acidities of the surface hydroxyl groups on maghemite. *Bull. Chem. Soc.*, Jpn, Tokyo, 66:395-399, 1993.
- YAMSHITA, H.; OZAWA, Y.; NAKAJIMA, F. & MURAT, T. The collection of uranium from sea water with hydrous metal oxide. II. The mechanism of uranium adsorption on hydrous titanium (IV) oxide. *Bull. Chem. Soc.*, Jpn., Tokyo, 53:1-5 1980.