

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

**ATRIBUTOS FÍSICOQUÍMICOS E ADSORÇÃO DE
FÓSFORO NA FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLOS
VERMELHOS EM PRESENÇA DE ÁCIDO FÚLVICO**

RAPHAEL MAIA AVEIRO CESSA

**DOURADOS
MATO GROSSO DO SUL
2008**

**ATRIBUTOS FÍSICOQUÍMICOS E ADSORÇÃO DE FÓSFORO NA
FRAÇÃO ARGILA DE LATOSSOLOS VERMELHOS EM
PRESENÇA DE ÁCIDO FÚLVICO**

RAPHAEL MAIA AVEIRO CESSA
Engenheiro Agrônomo

Orientador: PROFESSOR Dr^o. ANTONIO CARLOS TADEU VITORINO

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Grande Dourados como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, para obtenção do título de Doutor.

Dourados
Mato Grosso do Sul
2008

**ATRIBUTOS FÍSICOQUÍMICOS E ADSORÇÃO DE FÓSFORO NA FRAÇÃO
ARGILA DE LATOSSOLOS VERMELHOS EM PRESENÇA DE ÁCIDO
FÚLVICO**

por

Raphael Maia Aveiro Cessa

Tese apresentada como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de
DOUTOR EM AGRONOMIA

Aprovada em / /

Professor Dr^o. Antonio Carlos Tadeu
Vitorino / UFGD
Orientador

Professor Dr^o. José Maria de Lima /
UFLA

Professor Dr^o. José Oscar Novelino /
UFGD
Coorientador

Professora Dr^a. Paula Pinheiro Padovese
Peixoto / UFGD

Walder Antônio Gomes Albuquerque
Nunes/ EMBRAPA

*A Jesus Cristo, que não me abandona
Aos meus avós e pais pela vida, paciência e confiança
A minha querida irmã
A Maria Vera e Geraldo
As minhas amadas filhinhas Cecília, Allice e Clara
A você, Ioiá*

Dedico

Agradecimentos

Ao povo brasileiro, financiador deste projeto.

A Universidade Federal da Grande Dourados e Universidade de Torino

Ao professor José Oscar Novelino pelo respeito, paciência e confiança.

Aos imprescindíveis amigos brasileiros na Itália: Arnaldo, Claudinho (COMANDO D.M.C), Chimbinha, Dani, Feio, Fernando, Fio, Indinho, Irene, Kenia, Lécio, Mili, Niniu, Pedrinho Malasartes, Qualhada, Samuca e Willa. Um leão por dia, mas com muita diversão. Só os fortes sobrevivem...

Aos queridos amigos italianos: Alberto, André, Carlota, Chiara, Cinzia, Cris, Danielle, Elena, Elisa, Frã, Gabriela, Giulia, Jean, Maria, Marquito, Mattias, Mimo, Piccolina, Romina, Stefi e Terê.

Ao querido amigo Portuga

Ao professor Walber Luis Gavassoni pelo doce de goiaba

Aos professores Antônio Carlos Tadeu Vitorino, Luisella Celi e Elisabetta Barberis

Ao Hospital San Giovanni Battista e toda a equipe do Doutor Salizzone

SUMARIO

RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 Cargas do solo.....	19
2.2 Fósforo (P) no solo	23
2.3 Isotermas de adsorção.....	24
2.4 Área superficial específica.....	27
2.5 Equilíbrio de cargas no solo.....	29
2.6 Substâncias húmicas (SH)	31
2.6.1 Adsorção de substâncias húmicas (SH) à partículas minerais.....	35
2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier.....	40
CAPÍTULO I	44
3 INTRODUÇÃO	45
4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 Amostragem dos solos	47
4.2 Síntese de Goethita (Gt) e Hematita (Hm).....	48
4.3 Caulinita natural (KGa ₂)	49
4.4 Determinação de ferro e alumínio amorfos, cristalinos e totais nas frações argilas ..	49
4.5 Mineralogia	50
4.6 Espectroscopia de infravermelho.....	50
4.7 Área superficial específica.....	51
4.8 α -plot para cálculo da microporosidade e da área superficial externa.....	52
4.9 Isotermas de adsorção de fósforo (P).....	54
4.11 Potencial zeta (ζ) e do ponto de carga zero das frações argilas (PCZ).....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 Difractogramas de raio-x.....	60
5.2 Espectros de infravermelhos para as frações argilas naturais e óxidos sintéticos ..	63
5.3 Área superficial específica e porosidade	64
5.4 Adsorção de fósforo (P).....	73
6 CONCLUSÕES	77
CAPÍTULO II.....	78
7 INTRODUÇÃO	79
8 MATERIAL E MÉTODOS	81
8.1 Caracterização do ácido fúlvico (AF).....	81
8.2 Isotermas de adsorção de ácido fúlvico (AF)	83
8.3 Isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)	84
8.4 Espectroscopia de infravermelho dos sobrenadantes.....	86
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
9.1 Adsorção de ácido fúlvico (AF).....	87
9.2 Isotermas de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)	87
9.2.1 Baixas concentrações de fósforo (P) (quatro primeiros pontos das isoterma).....	88
9.2.1.1 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm).....	88
9.2.1.2 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDf) e caulinita natural (KGa ₂).....	95
9.2.2.1 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm).....	100

9.2.2.3 Fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF)	105
9.2.2.4 Fração argila goethita sintética (Gt).....	106
9.3 Espectros infravermelhos das argilas contendo fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) incubados	107
9.3.1 Espectros infravermelhos dos sobrenadantes	108
9.4 Tempo de incubação de (P) e ácido fúlvico (AF) e da concentração de P	112
9.5 Complexo ácido fúlvico-fosfato	114
10 CONCLUSÕES	116
11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO	127

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. Análises químicas da fração terra fina seca ao ar dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD) da região de Dourados, coletados na profundidade de 20 – 40 cm.....	47
QUADRO 2. Teores de óxidos totais na fração terra fina seca ao ar dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), extraídos pelo ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997)	48
QUADRO 3. Teores de Fe e de Al extraídos em oxalato acetato ácido de amônio (o), ditionito citrato bicarbonato de sódio (d) e total em água régia (t) para a fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos LVDF e LVD, caulinita natural pouco cristalinizada (KGA ₂), goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas	50
QUADRO 4. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) para Hm e Gt sintéticas e para a fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD).....	55
QUADRO 5. Quantias utilizadas na isoterma de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGA ₂).....	56
QUADRO 6. Área superficial específica (S _{BET}), área superficial externa (S _{EXT}), área superficial interna (S _{INT}), volume total de poros (VTP) e microporos (Mic), diâmetro de poros (Dp) e parâmetro C da equação BET (C _{BET}), da fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGA ₂) e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas	65
QUADRO 7. Coeficientes de Langmuir das isotermas (pH 5,5) de adsorção de fósforo (P) sobre as frações argilosas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDF) e outro Distrófico (LVD), caulinita natural (KGA ₂) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas	73
FIGURA 33. Valores de potencial zeta (ζ) nas suspensões de argilas extraídas de LVDF e LVD incubadas com concentrações crescentes de P – pH 4,5.....	75
QUADRO 8. Ponto de carga zero (PCZ) da fração argila dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGA ₂) e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas	75
QUADRO 9. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de ácido fúlvico (AF) sobre Hm e Gt sintéticas.....	84
QUADRO 10. Quantias utilizadas na isoterma de adsorção de ácido fúlvico (AF) sobre caulinita natural (KGA ₂) e para as frações argilas extraídas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD).....	84
8.3 Isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)	84
QUADRO 11. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) para Hm e Gt sintéticas e frações argilas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD)	85
QUADRO 12. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) para caulinita natural (KGA ₂).....	85
QUADRO 13. Adsorção máxima adsorção de ácido fúlvico (AF) (X _{max} em $\mu\text{mol COO}^- \text{m}^{-2}$) e coeficiente K obtidos pelo modelo de Langmuir ajustados às isotermas de adsorção AF sobre fração argila dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGA ₂) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas	87
9.2 Isotermas de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)	87

QUADRO 14. Máxima adsorção de P (P_{ax} em $\mu\text{mol m}^{-2}$) e coeficiente K calculados com base no modelo de Langmuir para a região de baixas concentrações de fósforo (P) para as isotermas de adsorção de P na presença de ácido fúlvico (AF) sobre frações argilosas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDf) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa_2) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas	88
QUADRO 15. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita (Hm) sintética	89
QUADRO 16. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDf) e caulinita natural (KGa_2)	96
QUADRO 17. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de goethita (Gt) sintética	98
QUADRO 18. Determinação da concentração de ácido fúlvico (AF) no sobrenadante após 24 e 48 horas de incubação nos materiais: caulinita natural (KGa_2), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas. A concentração inicial de AF foi de 50 mg L^{-1}	112
QUADRO 19. Fósforo (P) adsorvido incubado em conjunto com ácido fúlvico (AF) nos materiais: caulinita natural (KGa_2), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos, sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD), e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas	113
QUADRO 20. Determinação da concentração de ácido fúlvico (AF) no sobrenadante após 24 e 48 horas de incubação com fósforo (P) nos materiais: caulinita natural (KGa_2), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas. A concentração inicial de P e AF foram respectivamente de 30 e 50 mg L^{-1}	113
QUADRO 21. Concentração ácido fúlvico (AF) em solução após 24 horas de incubação isolada ou juntamente com fósforo (P) nas suspensões de caulinita natural (KGa_2), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas	114
9.5 Complexo ácido fúlvico-fosfato	114
QUADRO 22. Determinação da concentração de fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) em solução de $\text{KCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após 24 horas variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P/AF), primeiro AF (AF/P) e aplicação em conjunta (P-AF). As concentrações iniciais de P e AF nos tubos foram respectivamente 30 e 50 mg L^{-1}	115

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Dissociação de H^+ e O^- na superfície do mineral. Adaptado de CHITRAKAR et al. (2006).....	20
FIGURA 2. Estrutura da dupla camada difusa e dos dois planos eletrostáticos (d1 e d2) na camada de Stern com tamanho de 3 e 8 Å. A localização do Li^+ foi semelhante a do Na^+ . Adaptado de RAHNEMAIE et al. (2006)	22
FIGURA 3. Representação esquemática da interface goethita – água. Plano – 0: grupamentos superficiais ligado diretamente ao metal na estrutura cristalina do mineral da esfera interna; Plano – 1: ligantes da solução orientados às cargas do complexo da esfera interna; Plano - 2: complexo da esfera externa formando um potencial de carga (início da dupla camada difusa). Adaptado de RAHNEMAIE et al., (2006)	22
FIGURA 4. Adsorção de íons fosfato em complexo de carga da esfera interna. Adaptado de CHITRAKAR et al. (2006)	23
FIGURA 5. Ligação binuclear monodentada do íon fosfato com o metal presente na estrutura cristalina do mineral (à esquerda). Nota-se que há remoção dos grupamentos hidroxílicos pelo íon, os quais estabelecem ligações de coordenação simples com os metais. Ligação binuclear bidentada à direita.	24
FIGURA 6. Reações do fosfato com a superfície de Fe gel assumindo a fórmula iônica $Fe(OH)_3$ nas regiões I, II e III, delimitadas por valores de P adsorvido na isoterma. Adaptado de RYDEN et al. (1977a)	25
FIGURA 7. Reações do fosfato com a superfície da goethita em solução de pH 3,5, 5,1 e 8,1 respectivamente, de cima para baixo na figura, evidenciando a redução das cargas positivas e surgimento de cargas negativas na superfície do mineral. Adaptado de PARFITT (1978).....	26
FIGURA 8. Esquema de repelimento de partículas com excesso de cargas (à esquerda) e cargas em equilíbrio (à direita). ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998).....	29
FIGURA 9. A esquerda a densidade de cargas ao redor do colóide. A direita o ponto entre a camada de Stern e difusa. Adaptado de ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998)	30
FIGURA 10. Visualização gráfica da determinação ζ potencial em função do valor de pH do meio. Adaptado de ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998)	30
2.6 Substâncias húmicas (SH)	31
FIGURA 11. Fracionamento do material orgânico das substâncias húmicas de solo e variação de suas propriedades. ROSA (1998)	31
FIGURA 12. Concentração micelar crítica (CMC). Formas monoméricas e agregadas de dimensões coloidais	32
FIGURA 13. Substância tensoativa aniônica com grupamento carboxílico	33
FIGURA 14. Tensoativos complexando componentes orgânicos livres em solução	34
FIGURA 15. Grupos hidrófilos do ácido húmico (AH) localizados na fase líquida e grupos hidrofóbicos localizados na fase gasosa da interface água-ar (à esquerda e no meio).	35
FIGURA 16. Pontes formadas por moléculas de água e cátions adsorvidos à superfície (A) em ligação eletrostática e adsorção específica via troca de ligantes com grupos hidroxílicos protonados ou não (B). Adaptado de MENDONÇA (2001)	36

FIGURA 17. Modelo de adsorvimento de SH à superfície de óxidos coordenados pelos grupamentos COOH ⁻ ; M:metal; L: ligante. Adaptado de CORNELL e SCHWERTMAN (1996).....	37
FIGURA 18. Modelos macromoleculares e monoméricos das substâncias húmicas de ácido fúlvico (AF) e húmico (AH) em função do pH e força iônica da solução. GHOSH e SCHNITZER (1980).....	37
FIGURA 19. Estruturas de ácido fúlvico propostas por SCHNITZER e KHAN (1978) acima e BUFFLE (1970) abaixo.....	39
FIGURA 20. Espectro infravermelho de goethita contendo as bandas para o grupamento -OH na superfície do mineral, o qual troca com D ₂ O, promovendo o aparecimento da banda OD. PARFITT (1978).....	41
FIGURA 21. Grupamentos OH formados após a adsorção dos íons à superfície do mineral. Adaptado de PARFITT et al. (1997).....	43
FIGURA 22. Isotherma proposta por Zsigmondy em 1911 (TEIXEIRA et al., 2001)....	52
FIGURA 23. Isothermas características de sólidos microporos, mesoporos e contendo micro e mesoporos. STORCK et al., (1998).....	54
FIGURA 24: Difratrograma para goethita (Gt) sintética obtido via pó.....	60
FIGURA 25. Difratrograma para hematita (Hm) sintética obtido via pó. Os picos não simbolizados são de Hm.....	61
FIGURA 26. Difratrograma da caulinita (KGa ₂) obtido via líquido; A = Anatásio.....	62
FIGURA 27. Difratrogramas de raio - x da frações argila dos Latossolos Vermelhos Distrófico (A) de Distroférico (B), obtidos via pó.....	62
FIGURA 28. Espectros de infravermelhos para frações argilas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDf) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa ₂) e goethita (Gt) e hematita sintéticas (Hm), incubadas com KCL 0,01 mol L ⁻¹	63
FIGURA 29. Distribuição do diâmetro dos poros pelo modelo Dollimore-Heal.....	66
FIGURA 30. Volume de poros nas classes microporos: $\phi < 20 \text{ \AA}$, mesoporos: $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ e macroporos: $500 < \phi < 1000 \text{ \AA}$, dos materiais minerais avaliados: Hm: hematita sintética; Gt: goethita sintética; KGa ₂ : caulinita natural; LVDf40 LVDf60: fração argilosa extraída de Latossolo Vermelho Distroférico degasado a 40 e 60°C respectivamente; LVD40 LVD60: fração argilosa extraída de Latossolo Vermelho Distrófico degasado a 40 e 60°C respectivamente.....	67
FIGURA 31. Tipos de Isotherma propostos por BRUNAUER (1938).....	68
FIGURA 32. Isothermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os materiais de argilas	70
FIGURA 33. α_s - plot entre o primeiro ponto e aquele ocorrido após a pressão relativa de 0,35.....	72
FIGURA 34. Valores de potencial zeta (ζ) nas suspensões de argilas extraídas de LVDf e LVD incubadas com concentrações crescentes de P - pH 4,5.....	75
FIGURA 35. Espectros de infravermelho para o ácido fúlvico (AF) incubado com KCl 0,01 mol L ⁻¹ e para solução de AF a 50 mg L ⁻¹ preparada em solução de KCl 0,01 mol L ⁻¹ a pH 5,5.....	82
FIGURA 36. Complexo organometálico acima e quelatos abaixo. M: metal. Adaptado de MENDONÇA (2001).....	90
FIGURA 37. Adsorção de íons orgânicos e inorgânicos à superfície mineral.....	91
FIGURA 38. Reação de dissolução ácida de um óxido de ferro. SAMSON e EGGLESTON, (2002).....	91
FIGURA 39. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se:	

primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P).....	92
FIGURA 40. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma.....	93
FIGURA 41. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre hematita (Hm) sintética na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma	94
FIGURA 42. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) e caulinita natural pouco cristalina (KGA ₂) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)	97
FIGURA 43. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma.....	97
FIGURA 44. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGA ₂) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma	98
FIGURA 45. Proposta de modelo de estrutura das partículas goethita (Gt) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)	99
FIGURA 46. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre goethita sintética (Gt) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma	99
FIGURA 47. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm) após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P).....	101
FIGURA 48. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) na presença de ácido fúlvico.....	102
FIGURA 49. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre hematita sintética (Hm) na presença de ácido fúlvico.....	103
FIGURA 50. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de KGA ₂ após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)	104
FIGURA 51. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGA ₂) na presença de ácido fúlvico.....	104
FIGURA 52. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de LVDF após as incubações isoladas de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF)	105
FIGURA 53. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) na presença de ácido fúlvico	106
FIGURA 54. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Gt após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)	106

FIGURA 55. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre goethita sintética (Gt) na presença de ácido fúlvico.....	107
FIGURA 56. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de caulinita natural incubada com KCl 0,01 mol L ⁻¹ (KGA ₂ +KCl) ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ (KGA ₂ +AF), fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ (KGA ₂ +P10 e KGA ₂ +P4 respectivamente) e fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ . pH de incubação 5,5.....	108
FIGURA 57. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de hematita sintética incubada com KCl 0,01 mol L ⁻¹ (Hm+KCl), ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ (Hm+AF), fósforo a 40 e 10 mg L ⁻¹ (Hm+P40 e Hm+P10 respectivamente) e fósforo a 40 e 10 mg L ⁻¹ junto com ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ (Hm+P40-AF e Hm+P10-AF respectivamente). pH de incubação 5,5.....	109
FIGURA 58. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de caulinita natural incubada com fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ e ácido fúlvico (KGA ₂ +P10-AF e KGA ₂ +P4-AF respectivamente), primeiramente com fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ (KGA ₂ +P10/AF e KGA ₂ +P4/AF respectivamente) e posteriormente ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ e primeiramente com ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ e posteriormente com fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ (KGA ₂ +AF/P10 e KGA ₂ +AF/P4 respectivamente). pH de incubação 5,5.....	110
FIGURA 59. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de hematita incubada com fósforo a 40 e 10 mg L ⁻¹ e ácido fúlvico (Hm+P40-AF e Hm+P10-AF respectivamente), primeiramente com fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ (Hm+P10/AF e Hm+P4/AF respectivamente) e posteriormente ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ e primeiramente com ácido fúlvico a 50 mg L ⁻¹ e posteriormente com fósforo a 10 e 4 mg L ⁻¹ (Hm+AF/P10 e Hm+AF/P4 respectivamente). pH de incubação 5,5.....	111
FIGURA 60. Poro de formato cônico (A) com menisco hemisférico e poro de formato de cunha (B) com menisco esférico. Adaptado de GREEG e SING (1982)	130

RESUMO - Este estudo foi realizado no Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestale localizado na Facoltà Agrária da Università di Torino, Itália, com objetivo de quantificar a adsorção de P e avaliar a influência da presença de ácido fúlvico sobre frações argila extraídas de Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDf) e Distrófico (LVD) do Estado do Mato Grosso do Sul, caulinita natural pouco cristalinizada (K_{Ga2}) e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas. Primeiramente caracterizou-se os materiais para conhecimento de suas áreas superficiais específicas (S_{BET}) e porosidade por meio de isotermas de adsorção de N₂. Os resultados referentes a S_{BET} e porosidade das partículas foram relacionados com adsorção máxima de P ($P - X_{max}$), determinada pelo modelo Langmuir. Para auxiliar a discussão dos dados foram realizadas análises do potencial eletrostático de superfície durante a adsorção de P. A S_{BET} das frações LVDf e LVD foram próximas entre si e maiores quando comparadas à Gt, Hm e K_{Ga2}. A classe de poros predominante nas frações LVDf e LVD foi de mesoporos. As frações argila extraídas dos solos e caulinita natural foram capazes de adsorver quantidades semelhantes de fósforo (P) por unidade de área. Isso indica que para esses materiais os mecanismos de adsorção de P foram semelhantes. A diferença dos valores de adsorção de P entre as frações argilas extraídas dos solos e caulina comparadas aos valores observados para os óxidos sintéticos foi atribuída possivelmente às quantidades e formas de distribuições dos grupamentos OH da superfície dos constituintes dessas frações, que comandam os processos eletroquímicos, bem como a vilosidade ou imperfeições dessas superfícies. A caulinita, embora tenha sido o filossilicato de maior representatividade nas frações argila de LVDf e LVD, teve menor importância sobre o fenômeno de adsorção de P. A adsorção máxima de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) apresenta dinâmica diferente sob baixa e alta concentração de P. O modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de P na presença de AF foi adequado para a região de baixa concentração de P. Sob altas concentrações de P, o modelo Langmuir não se ajustou às isotermas, devido ao fato, que nessa condição, o P e o AF tenham promovido dispersão e/ou solubilização dos materiais, bem como precipitação com ferro e alumínio. De maneira geral, o AF foi capaz de reduzir a adsorção de P nos materiais. Em baixas concentrações de P, a $P - X_{max}$ sobre a fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDf) não dependeu da ordem de incubação de P com AF, mas sim, da presença do AF. Para a fração argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD), as ordens de incubação com P e AF influenciaram a $P - X_{max}$. Em altas concentrações de P, não houve influência das ordens de incubação de P e AF sobre a adsorção de P na fração argila do LVDf, e adsorção de P sobre a fração argila do LVD dependeu da sua ordem de incubação com o AF, como ocorrido para baixas concentrações de P.

Palavras – chaves: fósforo, isoterma, argila

**CHEMICAL AND PHYSICAL ATTRIBUTES AND PHOSPHORUS
ADSORPTION ON CLAY FRACTIONS OF RHODIC FERRASOL IN
PRESENCE OF FULVIC ACID**

ABSTRACT – This study was conducted in the Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestali, located at the Facoltà Agraria of University of Torino, Italy, aiming to quantify the adsorption of P and evaluate the influence of the presence of fulvic acid on clay fractions extracted from Rhodic Ferrasol (LVDF) and Rhodic Hapludox (LVD) of the State of Mato Grosso do Sul, natural kaolinite few crystallized (KGa₂) and goethite (Gt) and hematite (Hm) synthetic. First the materials were characterized to the knowledge of their specific surface areas (S_{BET}) and pore through adsorption isotherms of N₂. The results for S_{BET} and porosity of the particles were connected with adsorption maximum of P ($P - X_{max}$) as determined by Langmuir model. To help the discussion of the data analysis was performed of the potential of electrostatic surface during the adsorption of P. The S_{BET} of the clay fractions from LVDF and LVD were close together and higher when compared to Gt, Hm and KGa₂. The class of predominant pores in the clay fractions of LVDF and LVD was mesoporous. The fractions extracted clay soil and natural kaolinite were able to adsorb similar amounts of phosphorus (P) per unit area. This indicates that the mechanisms for such materials adsorption P were similar. The difference of values of P adsorption between the clay fractions extracted from soil and clay compared to the values observed for the synthetic oxides was attributed, possibly, to the quantities and types of distributions of OH groups on the surface of the constituents of these fractions, which command the electrochemical processes, and the grooves or imperfections such areas. The kaolinite, although the greater silicate on representation in clay fractions of LVDF and LVD, had lower participation on the phenomenon of adsorption of P. The $P - X_{max}$ in the presence of fulvic acid (AF) presents different dynamics in low and high concentration of P. The model adjusted to the Langmuir adsorption isotherms of P in the presence of AF was appropriate for the region of low concentration of P. Under high concentrations of P, the model doesn't fit the Langmuir isotherms due to the fact that in this condition the P and AF have promoted dispersion and/or dissolution of the materials, and precipitation with iron and aluminum. Overall, the AF was able to reduce the P adsorption on the materials. In low concentrations of P, the $P - X_{max}$ on the clay extracted from LVDF doesn't depend of order incubation of P with AF, but the presence of AF. For the clay extracted from LVD, the orders of incubation with P and AF influenced the $P - X_{max}$. In high concentrations of P, there was no influence of the orders of incubation for P and AF on the P adsorption of extracted clay from LVDF, and the P adsorption on the extracted clay from LVD depended of their order of incubation with the AF, as occurred in low concentrations of P.

Key words: phosphorus, isotherm, clay

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os solos tropicais oxídicos apresentam normalmente, baixos valores de pH e bases trocáveis, baixos disponibilidade de fósforo (P) e elevados teores alumínio. Esses fatores são os principais responsáveis pelas limitações do uso agrícola desses solos. Por essa razão, práticas de calagem e adubação são indispensáveis para uso agrícola desses solos.

A dinâmica de fosfato, influenciando sua disponibilidade para os vegetais, continua sendo tema de inúmeras pesquisas. Entre esses temas destaca-se a adsorção de P em solos tropicais intemperizados, em razão da importância do elemento para as culturas e dos preços das fontes fosfatadas.

Como alternativa de manejo da fertilidade de solo, para reduzir a adsorção de ânions, principalmente fosfato, têm sido propostos mecanismos de competição de elementos ou substâncias químicas pelos por sítios de adsorção nas superfícies dos minerais de argila. Os ácidos orgânicos competem com íons por sítios de adsorção no solo, e assim aumentam, por exemplo, a disponibilidade de fosfato para as plantas. A presença de um no sítio de adsorção diminui a adsorção do outro. Tal fato ocorre em diferentes intensidades e depende, principalmente, da concentração e afinidade pela superfície mineral, bem como de condições do meio como pH e força iônica. É preciso considerar também, que o efeito dos ácidos orgânicos sobre o bloqueio dos sítios de adsorção, embora seja transitório, pode ser vantajoso dependendo da época de aplicação de fosfato.

A adsorção de P por se tratar de um fenômeno de superfície, correlaciona-se positivamente com a área superficial específica e do tipo de mineral presente no solo. Por isso, a caracterização dos minerais é necessária e auxiliará o entendimento da competição por sítios de adsorção entre P e ácidos orgânicos.

O presente trabalho teve por objetivos quantificar a adsorção de P na presença de ácido fúlvico sobre frações argila extraídas de Latossolos Vermelhos Distroférico e Distrófico do Estado do Mato Grosso do Sul, e caulinita natural pouco cristalinizada e goethita e hematita sintética.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cargas do solo

A superfície das partículas coloidais do solo apresentam que podem ser divididas em dois grandes grupos segundo TISDALE et al. (1984): cargas superficiais constantes, originadas da substituição iônica isomórfica nas estruturas minerais, manifestando-se em qualquer valor de pH do solo, e cargas superficiais variáveis, originadas pela adsorção de íons na superfície dos colóides do solo.

Na superfície dos colóides podem existir outros tipos de cargas, como: protônicas, difusa, e do complexo da esfera interna e externa. As protônicas são geradas pela protonação e deprotonação (Figura 1), sendo, portanto, dependentes de pH (RAHNEMAIE et al., 2006). O sinal e magnitude da carga superficial são determinados pelos íons adsorvidos na superfície hidroxilada conhecidos por íons determinantes de potencial (no caso do solo os mais comuns são H^+ e OH^-). Quando presentes, os grupamentos OH^- localizados nas superfícies desses óxidos e hidróxidos são classificados em três tipos, de acordo com a ligação de coordenação estabelecida com o metal da estrutura cristalina: tipo A, de coordenação simples; tipo B, de coordenação dupla; tipo C, de coordenação tripla (PARFITT et al. 1976), e possuem caráter anfótero (MAGALHÃES e PAGE, 1984; TAN, 1993), onde ambos elementos H e O dissociam-se facilmente (FONTES et al., 2001), alterando as características eletroquímicas da superfície mineral (GABORIAUD e EHRHARDT, 2003).

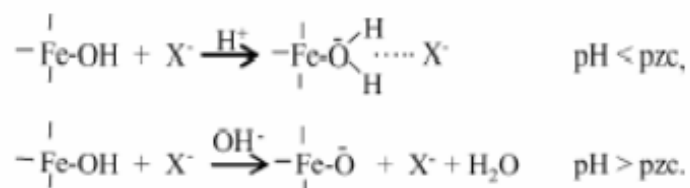


FIGURA 1. Dissociação de H^+ e O^- na superfície do mineral. Adaptado de CHITRAKAR et al. (2006)

As cargas difusas ocorrem quando íons de diferentes tamanhos na solução do solo são atraídos pelas cargas de superfície do mineral, por outro lado, e de forma contrária, forças de difusão tendem a trazê-los de volta à solução de equilíbrio, onde sua concentração é menor (ALLEONI e CAMARGO, 1994). A ação concomitante dessas duas forças opostas implicará em uma distribuição espacial de íons em uma “camada difusa”, com a concentração de íons de sinal contrário à carga aumentando em direção a superfície (UEHARA e GILLMAN, 1980).

A teoria de Gouy-Chapman (inadequada para situações em que a concentração salina é alta) descreve a distribuição de íons próximos à superfície carregada dos colóides, relacionando com seu potencial elétrico pela equação: $\sigma = (2\eta\epsilon\text{KT}/\pi)^{1/2} \sinh(z\psi_0/2\text{KT})$ onde, σ : densidade de carga superficial ($\mu\text{mol cm}^{-2}$); η : concentração do eletrólito (mol L^{-1}); ϵ : constante dielétrica do meio; k : constante de Boltzmann; T : temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$); π : 3,1416; z : valência do contra-íon; e : carga do elétron (Coulomb); ψ_0 : potencial elétrico na superfície (mV). Em um sistema de cargas variáveis, o potencial da superfície é controlado pela adsorção de íons determinadores de potencial, a qual por sua vez depende da atividade desses íons na solução (UEHARA & GILLMAN, 1981). O valor de ψ_0 em mV, segundo RAIJ e PEECH (1972), é obtido usando-se a equação $\psi_0 = 59,1 (\text{PESN} - \text{pH})$.

Posteriormente, a teoria de Gouy-Chapman foi melhorada por Stern que considera o tamanho finito dos íons, ou seja, eles não poderiam se aproximar da superfície além de uma certa distância. Essa teoria propõe a existência de duas camadas: uma próxima à superfície representada pelos íons adsorvidos (camada de Stern) e outra e outra que se difunde na solução até o equilíbrio entre cátions e ânions (camada difusa). A região da dupla camada entre a superfície do colóide e a camada de Stern é considerada um condensador molecular, no qual o ψ_0 decresce linearmente com a distância da superfície. Isso implica que a dupla camada difusa irá acomodar os íons a diferentes distâncias da superfície de adsorção, em planos eletrostáticos diferentes.

Segundo RAHNEMAIE et al. (2006), estudando a goethita, observaram que íons monovalentes são principalmente adsorvidos por ligações eletrostáticas em complexo da esfera externa sendo a distância mínima para aproximação e adsorção do íon localizado na dupla camada difusa dependente do seu tamanho (raio iônico) e grau de hidratação (raio hidratado), o qual determina sua relativa distância da superfície do mineral. Esses pesquisadores observaram que o Cl^- foi o íon com maior raio iônico e menor raio hidratado e, por isso, sua distância relativa da superfície foi menor. O K^+ tem menor raio iônico e maior hidratado em comparação ao Cl^- , com distância relativa da superfície maior (Figura 2). Os íons Li^+ , Na^+ , NO_3^- e ClO_4^- localizam-se em posições intermediárias, no segundo plano eletrostático da camada de Stern (Figura). A distribuição de cargas para Li^+ e Na^+ na superfície é semelhante visto os valores próximos das posições do campo eletrostático, embora havendo diferença na influência de alteração eletroquímica (PCZ), atribuindo tal fato à afinidade intrínseca particular de cada um com a superfície do óxido (Figura 2).

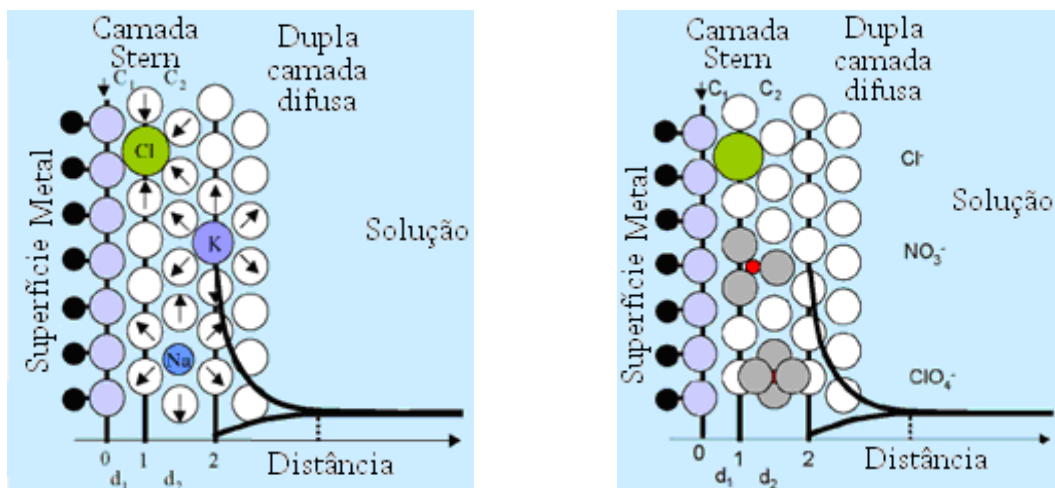


FIGURA 2. Estrutura da dupla camada difusa e dos dois planos eletrostáticos (d_1 e d_2) na camada de Stern com tamanho de 3 e 8 Å. A localização do Li^+ foi semelhante a do Na^+ . Adaptado de RAHNEMAIE et al. (2006)

As cargas do complexo da esfera externa e interna são formadas pelo estabelecimento de uma ligação eletrostática entre íons hidratados e a superfície do mineral forma o balanço de cargas do complexo da esfera externa, sendo as cargas do complexo de esfera interna originadas da presença de íons, exceto H^+ e OH^- (Figura 3), que se ligam diretamente à estrutura cristalina dos minerais, o que, em alguns casos, representa o processo de adsorção de fósforo (P) sobre minerais do solo (Figura 4) (FONTES et al., 2001).

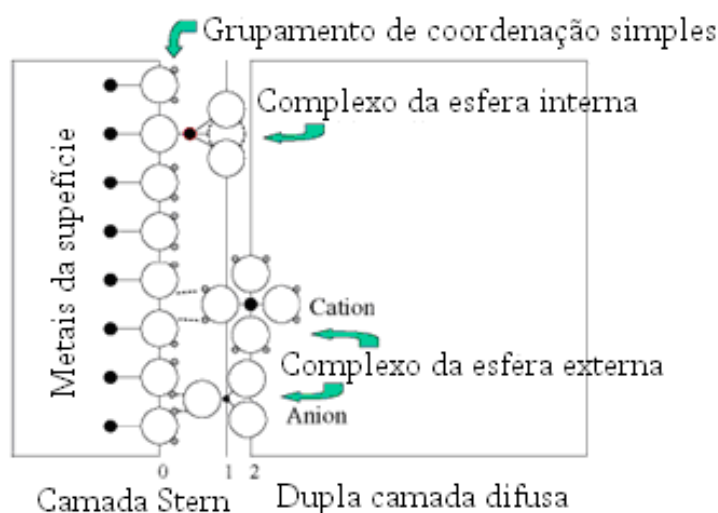


FIGURA 3. Representação esquemática da interface goethita – água. Plano – 0: grupamentos superficiais ligado diretamente ao metal na estrutura cristalina do mineral da esfera interna; Plano – 1: ligantes da solução orientados às cargas do complexo da esfera interna; Plano - 2: complexo da esfera externa formando um potencial de carga (início da dupla camada difusa). Adaptado de RAHNEMAIE et al., (2006)

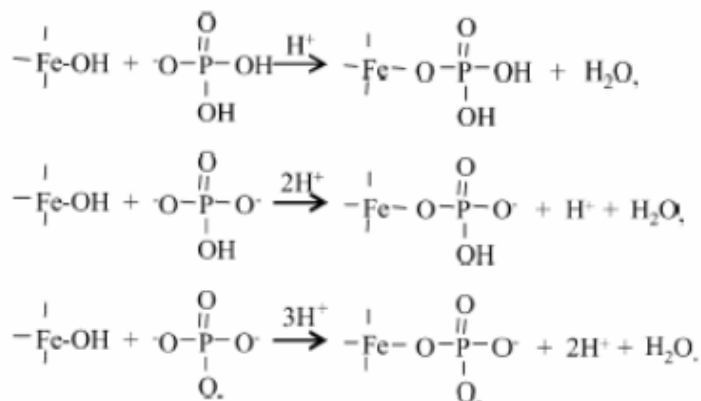


FIGURA 4. Adsorção de íons fosfato em complexo de carga da esfera interna. Adaptado de CHITRAKAR et al. (2006)

2.2 Fósforo (P) no solo

O fósforo (P) encontra-se entre os nutrientes com maior capacidade de limitar o desenvolvimento das plantas. Sua quantidade e disponibilidade nos solos para os vegetais continua sendo alvo de inúmeras pesquisas envolvendo adsorção e dessorção principalmente em solos tropicais intemperizados (MANFREDINI et al., 2004; VALLADARES et al., 2003; ARAÚJO e SALCEDO, 1997; BAHIA FILHO et al., 1982), e sua rápida passagem para formas pouco solúveis (FERNANDES et al., 2004; VASCONCELLOS et al., 1982).

Latossolos argilosos podem adsorver mais de 2 mg cm⁻³ de fósforo (P), o que equivale a 4000 kg ha⁻¹ desse elemento, ou seja, 9200 kg ha⁻¹ de P₂O₅, na camada 0 – 20 cm de profundidade. Do P total acumulado nos solos, ao longo dos cultivos, parte encontra-se disponível às plantas (P - lábil) e parte não disponível (P não-lábil), pelo menos em curto prazo (NOVAIS et al., 1990). Segundo NOVAIS e SMYTH, (1999), em solos muito intemperizados, com elevado teor de argila, as partículas de elevada área superficial específica exercerão a função de drenos de P, enquanto aqueles poucos intemperizados (ricos em minerais primários silicatados) – e/ou menos argilosos-, as partículas exercerão o papel de fontes.

Os íons H₂PO₄⁻ e HPO₄⁻² são as formas na qual o P é adsorvido às cargas do solo, por meio de ligação covalente binuclear monodentada e binuclear bidentada respectivamente, formando complexos da esfera interna (Figuras 5) e removendo grupamentos OH⁻ de coordenação simples da superfície dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al (ATKINSON, et al. 1974; HINGSTON, 1972). RYDEN et al. (1977a) postularam a

possibilidade, de haver também, o estabelecimento de ligação covalente mononuclear monodentada.

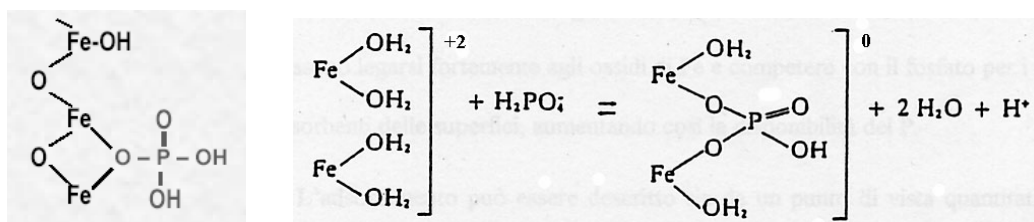


FIGURA 5. Ligação binuclear monodentada do íon fosfato com o metal presente na estrutura cristalina do mineral (à esquerda). Nota-se que há remoção dos grupamentos hidroxílicos pelo íon, os quais estabelecem ligações de coordenação simples com os metais. Ligação binuclear bidentada à direita.

2.3 Isotermas de adsorção

A adsorção de ânions sobre óxidos e hidróxidos de ferro ou alumínio sintéticos ou naturais é largamente estudada por isotermas de adsorção (PARFITT, 1978). As isotermas descrevem a quantidade de P adsorvida sobre a fase sólida relativa à sua concentração em solução após o equilíbrio. A isoterma de Langmuir é a mais empregada para estudos de adsorção de fosfato, principalmente por permitir estudar a capacidade máxima de adsorção do íon. Essa isoterma é descrita pela equação

$$C_s = \frac{K \cdot b \cdot C_1}{1 + K \cdot C_1}$$

onde,

C_s é a quantidade de P adsorvido à fase sólida; C_1 é a concentração de equilíbrio de P na solução; K é um constante relacionada a energia de adsorção; b é a adsorção máxima de P à fase sólida (SATO e COMEFORD, 2005). Ambos os coeficientes, K e b , são empíricos e podem ser calculados por linearização, plotando-se os valores de C_1/C_s contra C_1 , sendo b e K , obtidos respectivamente, da inclinação ($1/b$) e da interceptação ($1/Kb$) da equação de regressão linear.

As isotermas de adsorção de P podem ser divididas em três regiões das quais se avaliam outras características, como: pH, energia livre de ligação, força iônica da solução entre outras, em função do P adsorvido. Esses parâmetros permitem melhor

entendimento dos mecanismos e natureza do processo de adsorção de P (PARFITT et al., 1977). RYDEN et al. (1977a e b), sugeriram que nas regiões I e II da isoterma de adsorção (parte inicial e mediana da curva respectivamente) o P é adsorvido com ligações de natureza química, visto o maior valor de energia livre de adsorção observado. Para região III, valor de energia livre de adsorção muito baixo, sugeriu-se estabelecimento de ligações de natureza física.

RYDEN et al. (1977a) descrevem algumas alterações durante o processo de adsorção de P em uma isoterma. Nas regiões I e II há remoção de grupamentos superficiais aqua e hidroxílicos, respectivamente, com aumento da adsorção de fosfato (Figura 6). Há, nesse caso, redução do ponto de carga zero (PCZ) com a progressão da adsorção do fosfato, evidenciando adsorção química com maior elevação do pH na região I, menor elevação aumento na região II e praticamente inexpressivo aumento na região III.

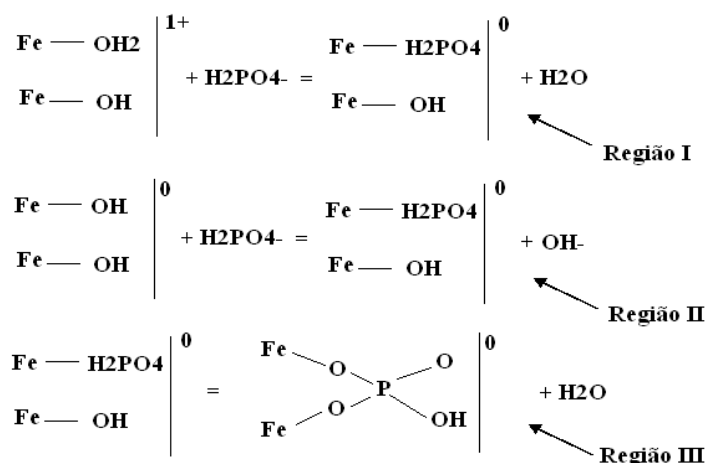


FIGURA 6. Reações do fosfato com a superfície de Fe gel assumindo a fórmula iônica $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nas regiões I, II e III, delimitadas por valores de P adsorvido na isoterma. Adaptado de RYDEN et al. (1977a)

Referências a respeito da natureza e mecanismo de adsorção de fosfatos baseados principalmente em valores de pH foram encontradas no trabalho de PARFITT (1978). O autor constatou liberação de OH^- superficial a pH 8,0 (Figura 7). Para se determinar com maior exatidão a natureza e os mecanismos de adsorção de fosfatos deve-se fazer uso adicional de outras metodologias, como por exemplo espectroscopia de raio infravermelho.

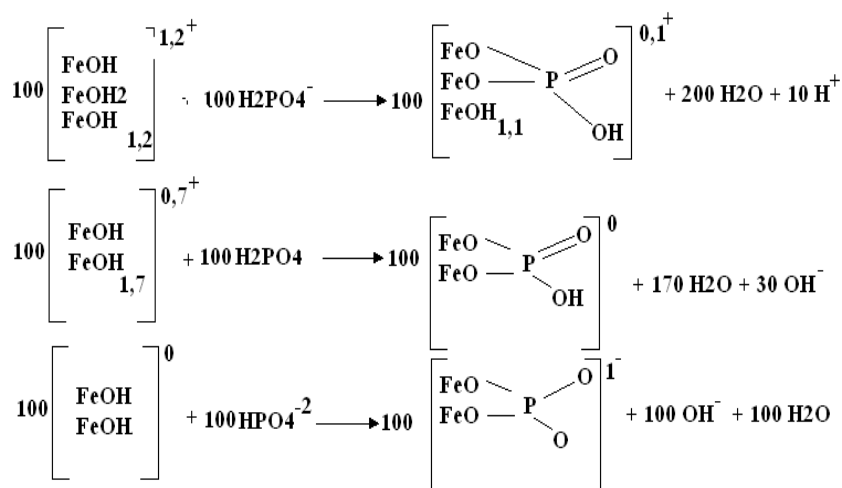


FIGURA 7. Reações do fosfato com a superfície da goethita em solução de pH 3,5, 5,1 e 8,1 respectivamente, de cima para baixo na figura, evidenciando a redução das cargas positivas e surgimento de cargas negativas na superfície do mineral. Adaptado de PARFITT (1978)

RYDEN et al. (1977a) não observaram, para a região II e III (pH 7,0 e 7,1 respectivamente) diferença de adsorção de P supostamente sob a forma binuclear monodentada por íons H_2PO_4^- . CASAGRANDE e CAMARGO (1997), trabalhando com modelos químicos de complexação de superfície desenvolvidos com óxidos puros e de interface irreversível, buscando descrever o fenômeno de adsorção de P em condições de equilíbrio e sua possibilidade de utilizados em solos com cargas variáveis, constataram que o aumento do pH da solução alterou as concentrações das espécies de ânions fosfatados (valor próximos ao pK de 7,2 representa o equilíbrio entre as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}). Esse aumento de pH reduziu a adsorção de P (CHEN e BARBER, 1990; CHITRAKAR et al., 2006), devido um potencial eletrostático negativo predominante na superfície do mineral para valores de pH > 7,0, que promove repulsão dos ânions fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ e PO_4^{3-} . Para CASAGRANDE e CAMARGO (1997) e CHITRAKAR et al. (2006), após o pH, a adsorção de fosfato é mais influenciada pela concentração e tipo de fosfatos na solução de equilíbrio. Para valores de pH baixo (3,5 a 5,5), predomina sobre a superfície dos óxidos um potencial eletrostático positivo, atraindo e estando presente predominantemente a forma H_2PO_4^- , estabelecendo ligação químicas binuclear monodentada, com a elevação do pH (5,5 a 8,0) o potencial eletrostático da superfície gradualmente torna-se menos positivo, havendo predominância do íon na forma HPO_4^- e PO_4^{3-} , iniciando-se assim a redução da adsorção de fosfatos.

Por meio das isotermas pode-se se quantificar a máxima capacidade de adsorção dos diversos sistemas minerais (RYDEN e SYERS, 1975; RYDEN e SYERS, 1977; RYDEN et al. 1977; RYDEN et al. 1977a), expressando a magnitude do processo de adsorção, correlacionando com outras características do adsorvente.

McLAUGHLIN et al. (1981) observaram, em sistemas mineralógicos sintéticos formados por gibbsita, goethita, hematita, caulinita e caulinita contendo Fe precipitado em superfície, que quanto maior a área superficial do mineral, maior os valores de máxima adsorção de P ($P-X_{\max}$ - $\mu\text{mol de P g}^{-1}$), havendo correlações significativas e positivas entre essas características. O mesmo tipo de correlação também foi encontrado entre $\mu\text{mol g}^{-1}$ de OH liberada por unidade de pH com adsorção $P-X_{\max}$. Os valores obtidos pelas isotermas de adsorção de P no trabalho de FONTES e WEED (1996) correlacionaram-se significativamente e de forma positiva com a área superficial específica dos minerais, variando com o tipo de material adsorvente. Na fração argila total, goethita, hematita, gibbsita e óxidos amorfos de Al, foram os minerais mais importantes para adsorção do P; na fração argila concentrada em Fé, a goethita adsorveu mais P do que a hematita, talvez por possuir grande afinidade de ligação com íons de fosfato, por apresentar maior densidade de OH⁻ do tipo A em uma de suas faces cristalográficas (100), embora ocorrendo nessa face, em quantidades iguais, OH⁻ do tipo B e C (ATKINSON, et al., 1974; PARFITT et al., 1976). Isto também pode ser observado na hematita, porém, em menor intensidade. Avaliando a adsorção do P, SREE et al. (1967) observaram correlações significativas e positivas para os valores de adsorção de P em solos ricos em goethita e solos ricos em caulinita e gibbsita com os teores de óxidos de Fe livres extraídos por ditonito citrato bicarbonato e oxalato de amônio.

2.4 Área superficial específica

Segundo BRANTLEY e MELLOTT (2000), a área superficial específica de uma amostra de solo está diretamente relacionada com a mineralogia da fração argila. Cada mineral de argila constituinte do solo, dependendo do seu tipo, influenciará o tamanho da área superficial específica do solo, que por sua vez está diretamente relacionada à adsorção de P no solo (NETO et al., 2004; CELI et al., 2003; FONTES e WEED, 1996; BORGGGAARD, 1983; McLAUGHLIN et al. 1981; BARROW, 1979; SREE et al.,

1967), considerando-se outros fatores com força iônica, pH e concentração de P na solução. Para ferridrita pura, CELI et al. (2003) e WEIDLER (1997) encontraram valores elevados de 274 e 277 m² g⁻¹, respectivamente, para hematita e goethita, foram observados valores entre 30,0 e 46,0 m² g⁻¹ (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; CELI et al., 2000; PRATI, 2002). Deve ser lembrando, que a afinidade entre a superfície mineral e a molécula de fosfato para estabelecimento de uma ligação química estável, tem grande influência sobre a adsorção de P.

A fração argila dos Latossolos intemperizados é predominantemente por uma mineralogia oxídica, contendo hematita, goethita, e gibbsita, (RESENDE et al., 2005), além do filossilicato caulinita. Logo, a adsorção do P nos Latossolos será influenciada principalmente pelos teores dos óxidos de Ferro e Alumínio amorfos ou cristalinos (RANNO et al., 2007).

A porosidade das partículas que constituem os solos também influencia o tamanho da área superficial específica do solo. Poros, principalmente microporos, possuem elevada área superficial (interna), e quando presentes em elevada quantidade contribuem expressivamente para aumento da área superficial total sólido (GREEG e SING, 1982). A área interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento e que tenham abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície de meso e macroporos e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (HOWARD e MIDGLEY, 1981). Assim, estudos relacionando a área superficial específica de sólidos, com a porosidade dos mesmos são importantes para a compreensão das possíveis variações entre diferentes minerais e grau de intemperismo na cristalinidade de uma espécie mineral.

A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção física de gás (STORCK et al. 1998), de preferência N₂, por apresentar adsorção não-específica com a maioria dos sólidos (GREEG e SING, 1982). Por meio de isotermas de adsorção de N₂ em regiões de baixa pressão, fazendo-se uso da equação BET (BRUNAUER et al., 1938), é possível calcular a área superficial específica de um sólido, conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície do sólido em monocamada e a área ocupada pelas moléculas do gás (GREEG e SING, 1982). Em geral, segundo TEIXEIRA et al. (2001), há uma relação linear para

a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato entre as pressões relativas (p/p_0) 0,05 a 0,35.

2.5 Equilíbrio de cargas no solo

O potencial zeta (ζ) ou potencial eletrocinético é um termo utilizado em química coloidal, sendo o valor de carga líquida do plano que separa a camada difusa da camada de Stern para um determinado valor de pH (UEHARA e GILLMAN, 1980). Esse potencial indica forças de repulsão e atração entre colóides (HUNTER, 1981) dependendo do excesso ou equilíbrio de cargas, respectivamente (Figura 8).

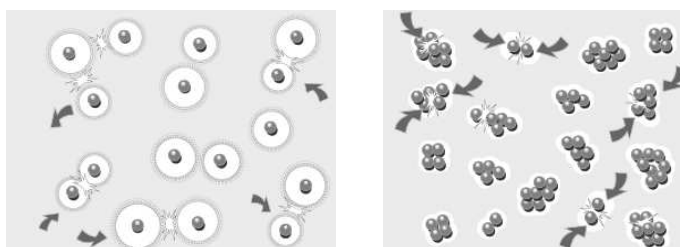


FIGURA 8. Esquema de repelimento de partículas com excesso de cargas (à esquerda) e cargas em equilíbrio (à direita). ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998)

O modelo da dupla camada difusa pode ser utilizado para se visualizar a distribuição iônica ao redor de um colóide negativo. Inicialmente a atração por parte do colóide faz com que íons positivos (contra-íons) formem uma densa camada adjacente sobre a superfície do colóide conhecida por camada de Stern (Figura 9). Outros contra-íons também são atraídos pelo colóide, mas são impedidos em adsorverem-se diretamente à superfície por aqueles presentes na camada de Stern. Dessa maneira formam a camada difusa. A concentração de contra-íons é alta perto à superfície do colóide e diminui gradualmente até atingir um equilíbrio com a concentração entre contra-íons e íons negativos (co-íons) na solução, que por sua vez são repelidos pela cargas negativas do colóide. O ponto particular de interesse é o limite entre a camada de Stern e a camada difusa conhecido como ζ (Figura 9), que será zero quando houver o equilíbrio entre contra-íons e co-íons naquela região.

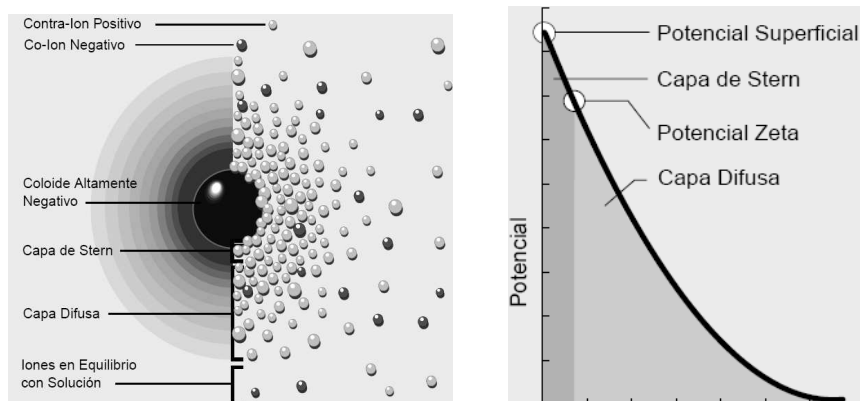


FIGURA 9. A esquerda a densidade de cargas ao redor do colóide. A direita o ponto entre a camada de Stern e difusa. Adaptado de ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998)

Experimentalmente, alterando-se a dupla camada difusa com condições diversas de pH poder-se-á observar graficamente (Figura 10) o equilíbrio de cargas entre as camadas de Stern e difusa; quando o valor atingir zero. Esse valor de pH, no qual o valor de ζ é zero, é conhecido como ponto de carga zero (PCZ) que, por definição, é o valor de pH em um sistema reversível de dupla camada em que a carga líquida superficial das partícula é zero (PARKS e BRUYN,1962).

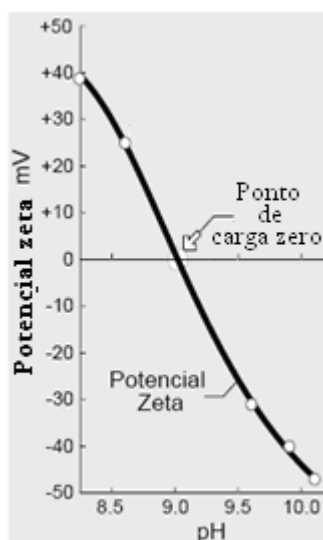


FIGURA 10. Visualização gráfica da determinação ζ potencial em função do valor de pH do meio. Adaptado de ZETA-METER SISTEMA 3.0+ (1998)

2.6 Substâncias húmicas (SH)

A matéria orgânica do solo constitui-se é uma série de constituintes em diferentes estágios de decomposição, resultante da degradação química e biológica dos resíduos vegetais e animais (SCHNITZER e KHAN, 1978; McCARTY e REEVES, 2001). Encontra-se na matéria orgânica do solo uma fração húmica, relacionada às estruturas químicas complexas de compostos heterogêneos com elevada massa molecular, apresentando variedade de grupos funcionais, formando uma classe de macromoléculas de tamanho coloidal, e uma fração não húmica, relacionada aos aminoácidos, proteínas, carboidratos e ácidos inorgânicos, sendo essas estruturas mais bem definidas que os primeiros (ROSA, 1998; RAUEN et al., 2002).

As substâncias húmicas (SH) são conhecidas por exercerem funções essenciais sobre os atributos físicos, químicos e biológicos dos solos, contribuindo para a sustentabilidade de sua fertilidade e agregação. Seu fracionamento pode dar-se em: 1) ácidos húmicos (AH), os quais são solúveis em meio alcalino e que precipitam com a acidificação do meio; 2) ácidos fúlvicos (AF), que permanecem em solução quando o extrato é acidificado; 3) huminas, (HU) material insolúvel em ácido ou base (SCHNITZER e KHAN, 1978).

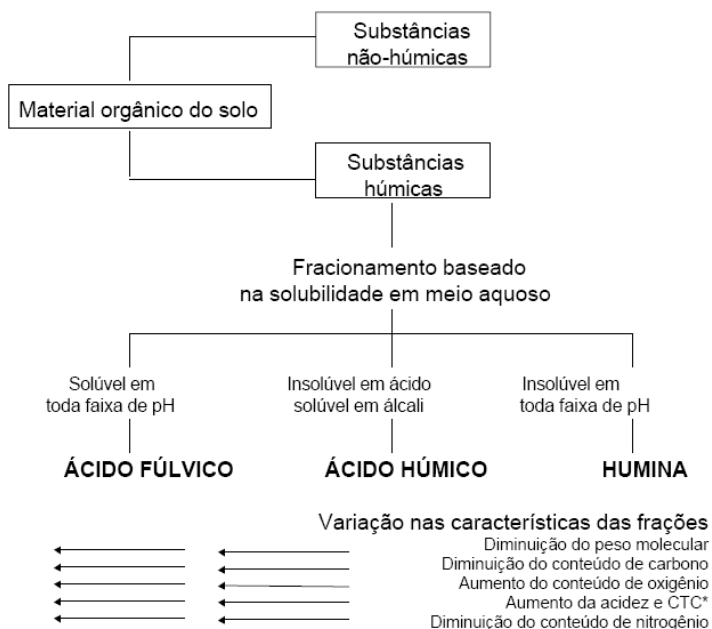


FIGURA 11. Fracionamento do material orgânico das substâncias húmicas de solo e variação de suas propriedades. ROSA (1998)

A adsorção de moléculas de substâncias húmicas (SH) à superfícies minerais é parcialmente relacionada com mudanças decorrentes de configurações estruturais macromolecular e/ou específica (GHOSH e SCHNITZER, 1980), sendo influenciada pela força iônica, pH, viscosidade, e condições de temperatura e pressão da solução, além da presença de contra-íons. Tratando-se de SH, é importante conhecer-se também suas características tensoativas e surfactivas.

Substâncias tensoativas: são compostos os quais as moléculas contêm uma parte hidrófila lipofóbica e outra hidrófoba lipofílica. A primeira parte possui carga elétrica (grupo iônico ou polar); a segunda é apolar (não possui carga). Tais substâncias associam-se de forma dinâmica e espontânea em solução aquosa a partir de uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (Figura 12) (MORAES e REZENDE, 2004). Acima dessa concentração, as moléculas formam grandes agregados com dimensões coloidais conhecidas como micelas (MANIASSO, 2001), abaixo da (concentração micelar crítica) CMC predominam as formas monoméricas. A CMC depende da estrutura da substância (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições do meio (força iônica, pH, temperatura, pressão e viscosidade da solução).

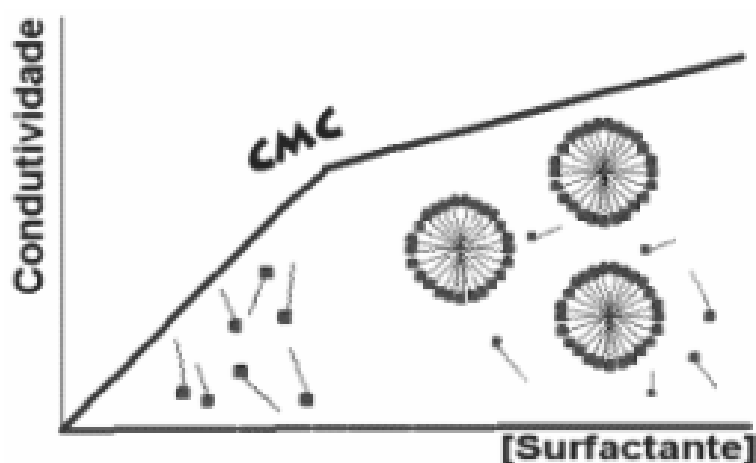


FIGURA 12. Concentração micelar crítica (CMC). Formas monoméricas e agregadas de dimensões coloidais

As SH apresentam resistência físico-química elevada, quando comparadas aos seus materiais iniciais, devido a seu próprio interpolamento (associação de um determinado número de moléculas) ou intrapolamento (macromoléculas flexíveis que enrolam-se sobre si) a nível particulado (YATES e von WANDRUSZKA, 1999). Em

solução aquosa, as SH, em particular ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF), agregam-se orientando suas regiões hidrofóbicas para o interior, e os grupos hidrofílicos ou carregados, voltados para o exterior (MORAES e REZENDE, 2004). Nessa condição as SH podem ter consideradas tensoativos aniônicos, com cadeia longa de átomos de C terminados com grupamentos carboxílicos e sulfonados (Figura 13); ou catiônicos, para os quais é importante a parte positiva, constituída de cadeia longa de átomos de C terminados com grupamentos amônio quaternário.

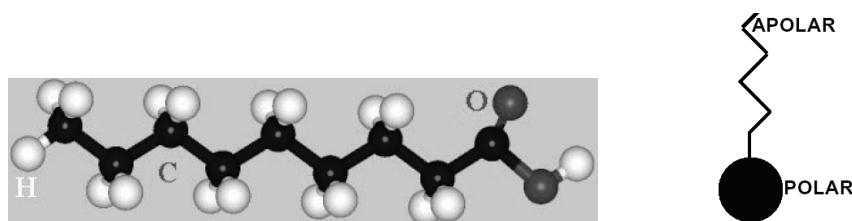


FIGURA 13. Substância tensoativa aniônica com grupamento carboxílico

No solo, na ligação de argila-substância húmica, a porção hidrofílica orienta-se na direção da superfície do colóide, enquanto a porção hidrofóbica direciona-se para a face externa, formando, assim, uma camada repelente à água (MANIASSO, 2001; BASTOS et al. 2005). A porção hidrofílica é constituída de carboidratos neutros ou ácidos de origem microbiana e exudados de plantas. A porção hidrofóbica é formada por cadeias carbônicas longas, alifáticas e ricas em polifenóis originados da oxidação da lignina e celulose (KAISER e ZECH, 1997). De forma inversa ao que ocorre com partículas de solo, pode ocorrer, que outras substâncias orgânicas livres em solução como AH e AF condensem-se e complexem no interior moléculas de caráter hidrofóbico e lipofílico (Figura 14).

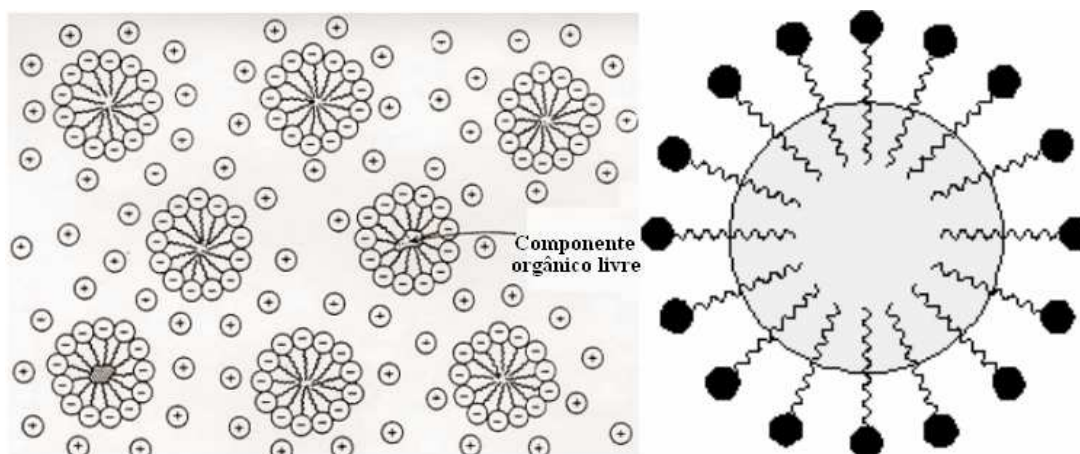


FIGURA 14. Tensioativos complexando componentes orgânicos livres em solução

Substâncias surfactantes: segundo a colocação de SALAGER e FERNANDEZ (2004), são substâncias anfifílicas (dupla afinidade do ponto de vista físico-químico com característica polar e apolar) apresentando forte tendência para migrar à superfície (fronteira entre uma fase condensada e um gás).

Quando um surfactante é adicionado a água, suas moléculas migram para a superfície devido a repulsão entre grupos hidrofóbicos e moléculas de água (MANIASSO, 2001), fazendo com que os grupos hidrofílico permaneçam na parte aquosa e os grupos hidrofóbicos na parte gasosa da interface água-ar (Figura 15). RAUEN et al. (2002) constataram, com o aumento da concentração de AH em solução, redução da tensão superficial (TS) da solução. A explicação para tal acontecimento foi de que a parte hidrofóbica do AH promove distorção das moléculas de água (aumento da entropia do solvente) e aumenta a energia livre do sistema. Para restauração da estrutura das moléculas do solvente há migração das moléculas de AH para a superfície. Isso faz com que aumente a participação de moléculas de AH na interfase ar-água, reduzindo a TS em relação a água pura. Aumentando-se muito a concentração de AH formam-se micelas que não apresentam efeito expressivo sobre a TS da água (Figura 15).

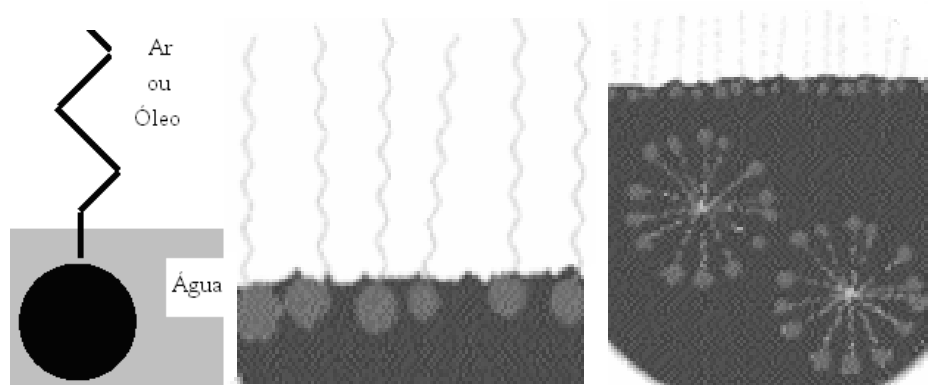


FIGURA 15. Grupos hidrófilos do ácido húmico (AH) localizados na fase líquida e grupos hidrofóbicos localizados na fase gasosa da interface água-ar (à esquerda e no meio).

Em meio alcalino, RAUEN et al. (2002) observaram valores de TS próximos ou ligeiramente maiores à água, visto que, nessas condições, os grupos carboxílicos e fenólicos do AH com caráter hidrófilo estão totalmente deprotonados, conferindo às moléculas configuração estendida, devido à repulsão entre cargas negativas dos grupos funcionais. Tal condição faz com que moléculas de água sejam atraídas por AH para o seio da solução (aumento da entropia do sistema). Com redução do pH, a TS diminuiu, devido à neutralização parcial de cargas negativas por H^+ , proporcionando aumento de espécies de AH com estruturas anfifílicas, que migraram para superfície. Para valor de pH muito ácido, as moléculas, totalmente neutralizadas, floculam, deixando a superfície e ocasionando a restauração parcial da TS.

2.6.1 Adsorção de substâncias húmicas (SH) à partículas minerais

A adsorção de ácido fúlvico (AF) por meio de ligações químicas específicas altera as características eletroquímicas de superfície dos minerais (EVANS e RUSSELL, 1959). MRESTANI et al. (2000) consideram como uma das mais importantes propriedades das estruturas organizadas de SH, sua capacidade de solubilizar solutos com diferentes características e composições, interagindo com os solutos eletrostaticamente, hidrofobicamente ou pela combinação de ambos os efeitos.

A adsorção SH sobre a superfície dos minerais pode ocorrer por mecanismos como: força de atração eletrostática, por meio de pontes com moléculas de água cátions e na presença de adsorvidos à superfície ou adsorção específica via troca de ligantes

com grupos hidroxílicos protonados ou não em superfície (MURPHY e ZACHARA, 1995).

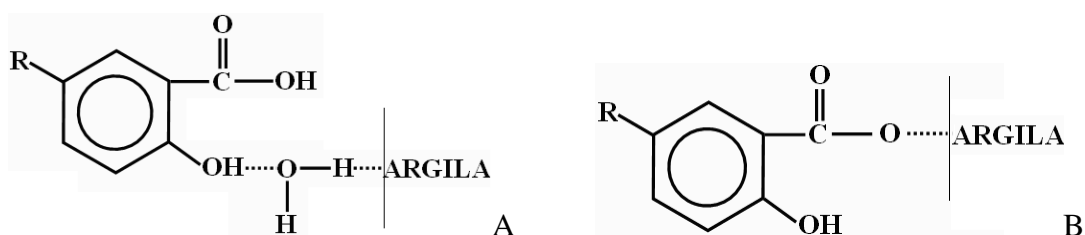


FIGURA 16. Pontes formadas por moléculas de água e cátions adsorvidos à superfície (A) em ligação eletrostática e adsorção específica via troca de ligantes com grupos hidroxílicos protonados ou não (B). Adaptado de MENDONÇA (2001)

PARFITT et al. (1977a) acreditam que o principal mecanismo de adsorção do ácido fúlvico (AF) em baixos valores de pH sobre a superfície dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, bem como sobre minerais de argilas, envolve os grupamentos carboxílicos deprotonado (COO⁻) e fenólicos (SCHNITZER, 1986; SCHNITZER, 1991). Esses grupamentos também são responsáveis pela solubilidade em água, polaridade e reatividade dos AF com outras substâncias (ABATE E MASINI, 1999) e são atraídos pelos grupamentos OH presente nas faces cristalográficas dos minerais como postulado por GREENLAND (1971). As formas de ligações entre substâncias orgânicas com a superfície de um óxido podem ser: mononuclear bidentada e monodentada (Figura 16). Ligações superficiais, como pontes de hidrogênio e atração eletrostática e do tipo Van der Waals também fazem dos ácidos húmicos substâncias flexíveis e facilmente atraídas pelas cargas dos minerais (PARFITT et al., 1977a).

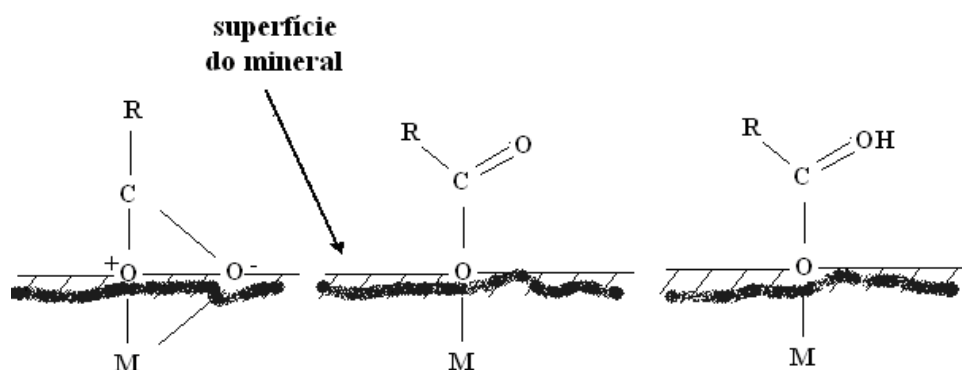


FIGURA 17. Modelo de adsorvimento de SH à superfície de óxidos coordenados pelos grupamentos COOH; M:metal; L: ligante. Adaptado de CORNELL e SCHWERTMAN (1996)

A adsorção da SH às superfícies dos minerais depende também da configuração molecular (forma, tamanho e peso), a qual pode ser influenciada por condições da solução, como por exemplo: força iônica e pH. Segundo GHOSH e SCHNITZER (1980), elevada força iônica proporciona uma “malha” bem definida de cargas negativas sobre a superfície da macromolécula de SH, fazendo com que estas enrolem-se de forma intra ou intermolecular (Figura 17). Para tal condição, a adsorção sobre a superfície mineral será máxima.

Sample concentration ↓	Electrolyte (NaCl) concentration in M					pH				
	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100	2.0	3.5	6.5		9.5
Low concentration	~	~	~	~	~	~	~	~		~
High concentration	~	~	~	~	~	~	~	~		~

Sample →	HA					pH				
Sample concentration ↓	Electrolyte (NaCl) concentration in M					pH				
	0.001	0.005	0.010	0.050	0.100			6.5	8.0	9.5
Low concentration	~	~	~	~	~			~	~	~
High concentration	~	~	~	~	~			~	~	~

FIGURA 18. Modelos macromoleculares e monoméricos das substâncias húmicas de ácido fúlvico (AF) e húmico (AH) em função do pH e força iônica da solução. GHOSH e SCHNITZER (1980)

Quando a força iônica é menor a espessura da dupla camada difusa em torno dos grupos funcionais da macromolécula de SH carregadas negativamente aumenta, e conseqüentemente, a molécula se flexibiliza ou torna-se um polímero. Nessa configuração, as moléculas da SH adsorver-se-ão com mais eficiência e ocuparão maior espaço, o que reduzirá sua quantidade adsorvida. RAUEN et al. (2002) observaram com adição de NaCl, que o Na^+ foi capaz de neutralizar grupos hidrofílicos carregados negativamente. Com redução da força iônica da solução, ocorre às moléculas de SH configuração estendida, devido à repulsão entre cargas negativas dos grupos funcionais não neutralizadas por Na^+ .

VERMEER e KOOPAL (1998) constataram, em um período de 25 horas, dessorção de 40% do AF adsorvido inicialmente sobre a superfície da hematita não porosa, devido a capacidade do AH em deslocar AF. A adsorção desses ácidos à superfície mineral depende do tamanho e peso das suas moléculas, bem como de ligações químicas específicas e eletrostáticas entre componentes. DAVIS e GLOOR (1981) já haviam constatado que moléculas orgânicas de maior tamanho adsorvem-se preferencialmente sobre a superfície de um sólido em comparação aquelas com menor tamanho, mas não definiram os mecanismos envolvidos nesse processo. VERMEER e KOOPAL (1998) atribuíram à adsorção preferencial de AH sobre a superfície mineral pelo fato desse apresentar moléculas de maior tamanho e peso, em comparação às moléculas de AF, sendo uma questão de maior entropia translacional, ou seja, moléculas de AH movimentaram-se de forma mais intensa em torno das partículas minerais. Outro fato que contribui para tal acontecimento é a conformidade das moléculas de AH que tem menores perdas da entropia conformacional em relação a sua forma original, e que, segundo SUMMERS e ROBERTS (1988), ocupam grande extensão da superfície adsortiva, proporcionando maior peso de material por área de superfície mineral.

Quanto a estrutura química das moléculas, WANG e XING e (2005) constataram adsorção fracionada de AH sobre caulinita e montmorilonita. Os autores detectaram em solução moléculas de AH com maior grau de aromaticidade, enquanto aquelas moléculas de AH permaneceram adsorvidas com estrutura alifática. Como postulado por XING (2001), moléculas aromáticas tendem a assumir um formato de partícula condensada, podendo ter maior adsorção, em um primeiro momento, devido a uma “malha” de cargas negativas bem definidas formada ao seu redor (GHOSH e SCHNITZER, 1980). No entanto, moléculas com estrutura alifática, as quais tendem

uma configuração mais aberta, podem adsorver-se melhor posteriormente mas, em menor quantidade sobre a superfície mineral.

Quando comparados às demais SH, os AF geralmente apresentam maior acidez e menor peso molecular, sendo ricos em grupamentos carboxílicos (CHEN et al, 1977). Na Figura 18, dois modelos são propostos para a estrutura do AF. O primeiro enfatiza as ligação por pontes de hidrogênio de grupos fenólicos aos grupos ácidos benzenocarboxílicos formando um polímero de alta estabilidade. O segundo propõe um modelo contendo os componentes aromáticos e alifáticos extensivamente substituídos por grupos oxigenados.

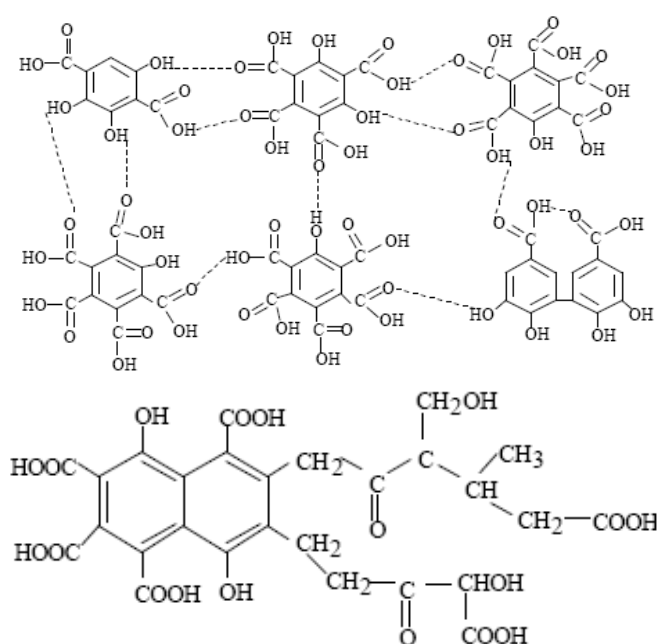


FIGURA 19. Estruturas de ácido fúlvico propostas por SCHNITZER e KHAN (1978) acima e BUFFLE (1970) abaixo.

KONONOVA (1966) propões a magnitude da relação de densidade ótica ou absorbâncias entre 465 e 665 nm (E_4/E_6) como uma metodologia simples para caracterização de SH dos solos, que está relacionada com o grau de condensação dos anéis aromáticos, conteúdo de carbono, oxigênio, hidrogênio e o peso molecular (SCHNITZER et al., 1972). Segundo esses autores, baixos valores de E_4/E_6 indicam elevado grau de condensação de moléculas contendo anéis aromáticos. Elevados valores de E_4/E_6 indicam estruturas mais abertas e a presença no material relativamente marcante de estruturas alifáticas.

Segundo KONONOVA (1966) os valores da relação E_4/E_6 do AF devem variar de 6 a 8,5. ROSA et al. (2000) atribuíram menores relações observadas E_4/E_6 para AF devido a sua maior tendência em formar pontes de H intra e intermolecular, indicando maior condensação estrutural das moléculas. CHEN et al. (1977) observaram que outros fatores como pH, peso e volume de partículas influenciam a relação E_4/E_6 , sendo essa relação não influenciada nas concentrações de SH entre 100 a 500 mg L⁻¹.

2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier

Os espectros de infravermelho com transformação de Fourier medem e avaliam diferentes tipos de vibrações entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas. A frequência a qual vibra as ligações interatômicas dos materiais pode ser calculada de acordo com a lei de Hooke e comparadas às frequências de materiais padrões contendo diferentes ligações já conhecidas. Dessa forma, é possível fazer inferências sobre os tipos de ligações e prováveis grupamentos químicos presentes na superfície das partículas.

Nos espectros de FT-IR, ROSA et al. (2000) e MARTIN (2002) observaram para AF, picos e estiramentos comuns relacionados ao grupamento –OH (bandas entre 3400 e 3300 alargadas referente a ligação com H); a 1724 cm⁻¹, referente a banda próxima a 1720 cm⁻¹ (estiramento –COOH); a 1660 cm⁻¹ (estiramento de C=C aromático). Outros picos com menor estiramento como 1550 cm⁻¹ (grupamento de azoto) e as bandas entre 1200 a 1000 cm⁻¹ representam respectivamente os grupamentos alcoólicos e polissacarídeos.

A identificação da forma pela qual o P e outros íons adsorvem-se às superfícies dos minerais foi reportada por meio de resultados condizentes entre isotermas de adsorção e técnicas de espectroscopia com raio infravermelho (PARFITT et al., 1977 a e b; PARFITT et al., 1977). A espectroscopia com raio infravermelho é utilizada para conhecimento da natureza e dos mecanismos de adsorção de íons às superfícies de partículas (LITTLE, 1966; HAIR, 1967), por meio da identificação e caracterização das bandas dos espectros infravermelhos gerados e obtidos para os grupamentos químicos localizados nas superfícies dos minerais antes e após o contato com outra substância de origem orgânica e/ou inorgânica, e comparando-os com um padrão de pureza e composição conhecida (Figura 19).

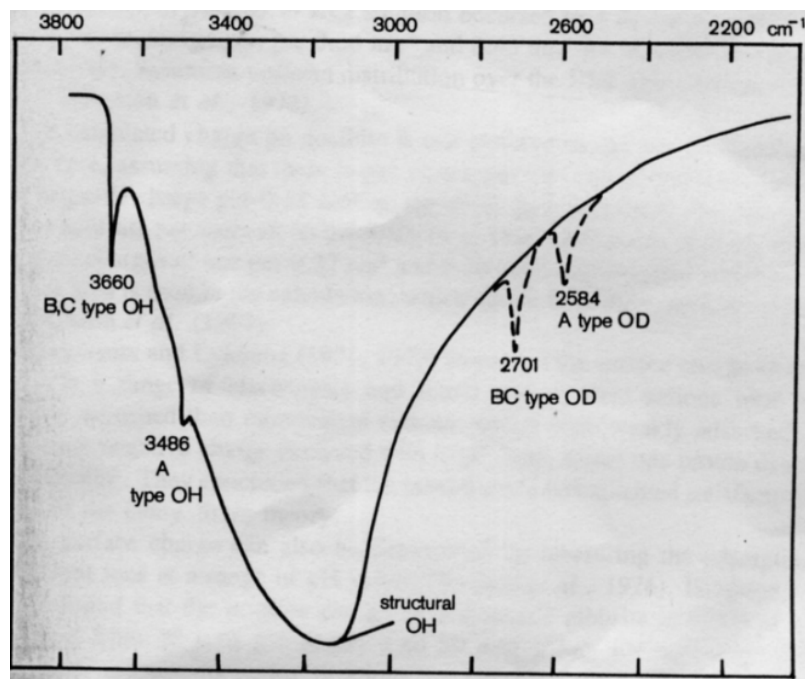


FIGURA 20. Espectro infravermelho de goethita contendo as bandas para o grupamento -OH na superfície do mineral, o qual troca com D_2O , promovendo o aparecimento da banda OD. PARFITT (1978)

HINGSTON et al. (1978) avaliaram a adsorção de diversos ânions inorgânicos sobre goethita e gibbsita, postulando que o mecanismo de ligação para adsorção específica ocorre pelo deslocamento de hidroxilas ligadas a Fe e Al por coordenação simples, porém não estabeleceram com certeza qual a natureza da ligação.

No trabalho de PARFITT et al. (1977a) verificou-se que o ácido fúlvico (AF) contendo o grupamento carboxílico protonado (COOH) (bandas 1725 e 1215 cm^{-1} do espectro infravermelho), foi capaz de adsorver-se à goethita e gibbsita por meio de troca de ligantes com os grupos carboxílicos, os quais deslocaram grupamentos OH^- presentes na superfície dos minerais, quantificados por titulação na presença do AH. A adição de AH a uma solução contendo Fe proporciona o aparecimento das bandas 1625 e 1400 cm^{-1} , referentes aos grupamento COO^- . Para 45 mg g^{-1} de AF em suspensão com goethita os autores verificaram aparecimento das bandas 1310 e 1390 cm^{-1} , indicando a presença de grupamentos carboxílicos ionizados (COO^-). Com adição de 100 mg g^{-1} , além da presença das bandas citadas anteriormente, houve aparecimento da banda 1736 cm^{-1} , indicando a predominância de grupamentos carboxílicos não ionizados (COOH). Para a gibbsita, na presença de 50 ou 100 mg g^{-1} de AF os resultados dos espectros de infravermelho foram similares àqueles observados para goethita, exceto para o aparecimento da banda 1725 cm^{-1} , indicando a presença de grupamento COOH não

reativos. A maior adsorção de AF ocorreu a menores valores de pH, provavelmente por pontes de H^+ , estando relacionada, segundo CELI et al. (2001), com as primeiras constantes de dissociação do ácido. A menor adsorção ocorrente a pH mais elevado deve-se à ionização dos grupamentos COOH. No trabalho de PARFITT et al. (1977), houve maior inclinação do ângulo da curva de adsorção de oxalato quando o valor de pH foi igual ao pK_2 do ácido oxálico.

PARFITT et al. (1977) dividiram a isoterma de adsorção de ácido oxálico em três regiões para avaliação das bandas do espectro de infravermelho. Na região I, quando 50 e 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de ácido foi adsorvido, houve aparecimento das bandas 1600, 1520 (CO_3^{-2}), 1408 e 1304 (CO_3^{-2}) e 1302 cm^{-1} em filmes de goethita após secagem ao ar. Quando as amostras foram submetidas ao vácuo, as bandas 1520 e 1304 cm^{-1} desapareceram. Sob evacuação, houve alteração das bandas 1408 e 1302 cm^{-1} para 1374 e 1193 cm^{-1} (C-O_I) respectivamente, referentes ao oxalato *cis*-dimetil, além do aparecimento das bandas 1660 e 1710 cm^{-1} referentes ao grupamento (C=O_{II}) do complexo bidentado (reação binucleada). Foi sugerido para essa região da isoterma que o ácido oxálico reagiu mais com dois íons de Fe^{3+} , formando um complexo binuclear, do que com um Fe^{3+} , para formação de um quelato bidentado. Na Região II, com a adsorção de 200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de ácido oxálico, o grupamento CO_3^{-2} foi ausente; sendo esta quantidade suficiente para bloquear todos os sítios de adsorção de CO_2 . Tal quantidade adsorvida proporcionou o aparecimento das bandas 1710, 1660, 1364 (oxalato *cis*-dimetil), 1300 e 1174 cm^{-1} (oxalato *cis*-dimetil), indicando novamente a presença de complexos binucleares. Com breve exposição a D_2O , seguida de vácuo apareceram as banda 1775 cm^{-1} (C=O), indicando a presença de COOH. Estas bandas foram bem mais desenvolvidas com a adição de 300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de ácido oxálico e, desta forma, sugeriu-se que muito do ácido oxálico foi adsorvido de forma monodentada, havendo maior adsorção binuclear para a Região I em relação as Regiões II e III.

A goethita tratada com H_2O e posteriormente submetida ao vácuo revelou valores de bandas do espectro infravermelho de 2584, 2701 e 2704 cm^{-1} referentes aos grupamentos OH de coordenação simples, dupla e tripla, respectivamente (PARFITT e RUSSELL, 1977). Houve alteração dos espectros de infravermelho com a adição de 100 e 200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dos ácidos oxálico, selênico, fosfórico e sulfúrico à goethita em suspensão. A adição de 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dos ácidos proporcionou o aparecimento de bandas entre 2630 e 2670 cm^{-1} as quais não estavam presentes no espectro para goethita. Conforme sugerido pelos autores, o aparecimento dessas bandas para todos os ácidos

parece estar relacionado com grupamentos OH formados após a adsorção dos íons à superfície do mineral (Figura 20).

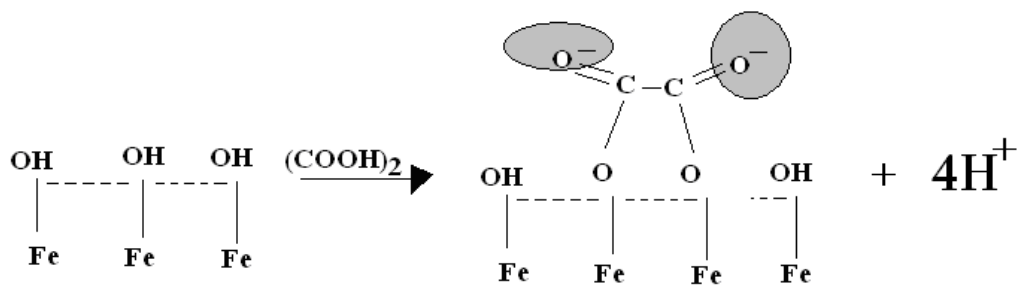


FIGURA 21. Grupamentos OH formados após a adsorção dos íons à superfície do mineral. Adaptado de PARFITT et al. (1997)

CAPÍTULO I

ÁREA SUPERFICIAL, POROSIDADE E ADSORÇÃO DE FÓSFORO NA FRAÇÃO ARGILA DE DOIS LATOSSOLOS VERMELHOS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL

3 INTRODUÇÃO

A fração argila dos Latossolos intemperizados é de mineralogia predominantemente oxídica, contendo hematita, goethita, e gibbsita, (MELO et al., 2001; RESENDE et al., 2005), além do filossilicato caulinita. Segundo BRANTLEY e MELLOTT (2000), a área superficial específica de uma amostra de solo está diretamente relacionada com a mineralogia da fração argila, que por sua vez está diretamente relacionada à adsorção de P no solo (RANNO et al., 2007; NETO et al., 2004; CELI et al., 2003; FONTES e WEED, 1996). Para ferridrita pura, CELI et al. (2003) e WEIDLER (1997), encontraram valores elevados de 274 e 277 m² g⁻¹ respectivamente, e para hematita e goethita, foram observados valores entre 30,0 e 46,0 m² g⁻¹ (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; CELI et al., 2000; PRATI, 2002).

A porosidade das partículas que constituem os solos influencia o tamanho da área superficial específica do solo. Microporos possuem elevada área superficial (interna), e quando presentes em elevada quantidade contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido (GREEG e SING, 1982). A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e que tenham abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (HOWARD e MIDGLEY, 1981). Assim, estudos relacionados à área superficial específica de sólidos, necessitam também uma avaliação da porosidade dos sólidos, para ajudar na compreensão das possíveis variações da área superficial específica.

A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção física de gás (STORCK et al. 1998). Com isotermas de adsorção de N₂ em regiões de baixa pressão, é possível calcular a área superficial específica de um sólido conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície em monocamada e a área ocupada pela molécula do gás (GREEG e SING, 1982).

Dessa forma, este trabalho teve por objetivo estudar a adsorção de P sobre frações argilosas de dois Latossolos Vermelhos do Estado de Mato Grosso do Sul, caulinita natural e goethita e hematita sintéticas, considerando a área superficial específica dos materiais como característica explicativa principal.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragens dos solos

Este estudo foi realizado no Departamento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestalle localizado na Facoltà Agrária da Università di Torino, Itália. As frações argilas foram provenientes de Latossolos Vermelhos do Estado do Mato Grosso do Sul - Brasil, sendo um Distroférico (LVDF) de textura argilosa (71% de argila) e outro Distrófico (LVD) de textura mista (18% de argila), localizados às margens da rodovia estadual MS-270 (Dourados - Itahum) nos km 11 e 38, respectivamente, e coletados na profundidade de 20 a 40 cm. A vegetação de cobertura do LVDF é composta predominantemente pela espécie *Brachiaria decumbens* e o LVD encontrava-se sob vegetação natural de Cerrado. Esses solos não receberam adubação fosfatada.

Nos Quadros 1 e 2 observam-se os resultados de análises químicas e óxidos da fração argila dos solos extraídos pelo ataque sulfúrico da terra fina seca ao ar (EMBRAPA, 1997).

QUADRO 1. Análises químicas da fração terra fina seca ao ar dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD) da região de Dourados, coletados na profundidade de 20 – 40 cm

Solo	M.O. g kg ⁻¹	C.O	P mg kg ⁻¹	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	K	Al	Ca	Mg	H+Al mmol _c kg ⁻¹	SB	T	V %
LVDF	24,6	14,3	1,2	5,2	4,4	0,4	15,5	3,6	1,2	86,4	5,2	91,6	5,0
LVD	11,2	6,5	1,2	4,9	4,1	0,1	15,5	1,2	1,2	66,0	2,5	68,5	3,0

M.O.:matéria orgânica; P: fósforo no solo extraído por Mehlich I; K, Ca, Mg e Al: formas trocáveis; SB: soma de bases ou Ca+Mg+K; T: capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases

QUADRO 2. Teores de óxidos totais na fração terra fina seca ao ar dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), extraídos pelo ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997)

	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ki	Kr
	g kg ⁻¹						
LVDF	245,30	0,32	10,21	255,40	272,16	1,53	15,92
LVD	237,11	0,54	8,17	48,83	73,99	6,37	8,50

Ki e Kr determinados com base em relações moleculares

A fração argila dos solos foi obtida por meio de dispersão (EMBRAPA, 1997) e subsequente separação por sifonamento em tempo calculado, aplicando-se a lei de Stoke. Essa lei ($V = g\Delta\rho D^2/18\eta$) refere-se à velocidade terminal da partícula, onde $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade da partícula e do líquido; D o diâmetro da partícula; η o coeficiente médio de viscosidade do líquido; g aceleração da gravidade (BRINDLEY e BROWN, 1980). Após secagem em estufa a 75⁰C o material foi triturado em gau de ágata e passado através de peneira de malha 0,123 mm para homogeneização. Posteriormente, o material foi dialisado através de membranas celulósicas (SIGMA) com diâmetros dos poros de 12000 Da, previamente lavadas em água destilada a 60⁰C durante dois minutos para remoção de sais. O processo de diálise foi encerrado quando o valor de condutividade elétrica foi próximo ao valor da água destilada localizada em uma bandeja sem membranas com argila (teste em branco).

4.2 Síntese de Goethita (Gt) e Hematita (Hm)

Para síntese de Gt, foram adicionados em recipiente plástico de 2000 mL 100 mL de Fe(NO₃)₂ 1 mol L⁻¹. Em seguida, com agitação constante, foram adicionados 800 mL de KOH 5 mol L⁻¹, completando-se o volume do recipiente com água destilada. Após esse procedimento, a solução foi mantida a 70⁰C em estufa durante 60 horas. Posteriormente, a solução foi centrifugada e o resíduo mineral precipitado lavado com água destilada e liofilizado.

Para o preparo da Hm, foram aquecidos 2000 mL de solução HNO₃ 0,002 mol L⁻¹ até 98⁰C em frasco Duran. Quando a temperatura desejada foi atingida, retirou-se o frasco da fonte de calor, adicionando-se 16,60 g de Fe(NO₃)₃ 9H₂O sob agitação rápida e constante. Em seguida o frasco foi fechado e imediatamente levado ao forno

permanecendo nesse por sete dias a 98⁰C. Ao término desse período a solução foi centrifugada e o resíduo mineral precipitado foi lavado e liofilizado.

4.3 Caulinita natural (KGa₂)

A amostra de caulinita (KGa₂) utilizada no estudo é de origem natural, de Warren no Estado da Geórgia – Estados Unidos, fornecida pela Clay Mineral Society. Sua localização de coleta está sob as coordenadas geográficas 33°19' N - 82°28' W. Sua composição química segundo o fornecedor é de (%): SiO₂: 43,9, Al₂O₃: 38,5, TiO₂: 2,08, Fe₂O₃: 0,98, FeO: 0,15, MnO: n.d., MgO: 0,03, CaO: n.d., Na₂O: <0,005, K₂O: 0,065, P₂O₅: 0,045, S: 0,02. Sua capacidade de troca de cátion é de 3,3 μmol /100g, área superficial específica de 23,50 +/- 0,06 m² g⁻¹. A análise de espectroscopia infravermelho revelou espectro típico de Ct menos cristalina; entretanto o mineral não é totalmente desordenado devido a presença das bandas 3669 cm⁻¹.

4.4 Determinação de ferro e alumínio amorfos, cristalinos e totais nas frações argilas

As quantidades de Fe e de Al extraídos em extração única nas formas amorfas e mal cristalizadas (amorfa ao raio – X) e cristalinas, foram realizadas por oxalato de amônio (SCHWERTMANN, 1973; JACKSON et al., 1986) e ditionito citrato bicarbonato (DCB) (HOLMGREN, 1967) respectivamente. Esse procedimento foi utilizado nas amostras de óxidos sintéticos e fração argila extraída dos Latossolo Vermelhos (Quadro 3). A extração total dos óxidos nas frações argilas dos solos seguiu metodologia descrita em EMBRAPA (1999), com a utilização de água-régia. Para caulinita consideraram-se os valores do fornecedor e, para Gt e Hm sintéticas, foram determinados pelo cálculo molecular.

QUADRO 3. Teores de Fe e Al extraídos em oxalato acetato ácido de amônio (o), ditionito citrato bicarbonato de sódio (d) e total em água régia (t) para a fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos LVDF e LVD, caulinita natural pouco cristalinizada (KGA₂), goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas

Materiais	Fe _o	Fe _d	Fe _t	Fe _o /Fe _d	Al _o	Al _d	Al _t	Al _o /Al _d
	g kg ⁻¹				g kg ⁻¹			
LVDF	13,08	132,16	135,42	0,10	1,56	111,27	115,29	0,01
LVD	14,10	104,35	106,12	0,14	4,39	72,63	102,17	0,06
KGA ₂	0,00	1,28	1,79	0,00	0,33	8,24	203,70	0,04
Gt	0,55	590,55	628,59*	0,00	-	-	-	-
Hm	1,08	634,36	699,44*	0,00	-	-	-	-

*Valores calculados com base na massa molecular de Gt e Hm.

4.5 Mineralogia

A caracterização mineralógica qualitativa das frações argilas de LVDF e LVD e de Gt e Hm foram obtidas por meio de difratogramas de Raios X, mediante a análise em pó sem orientação dos materiais, (RESENDE et al., 2005). Utilizou-se um difratômetro Philips PW1710, radiação CoK α , com as seguintes condições analíticas: 1° abertura divergente; 0,2° abertura de entrada, intervalo de varredura 2-80°2 θ , passo de 0,02° 2 θ e tempo de contagem de 1 segundo/passos. Para KGA₂ a caracterização mineralógica qualitativa foi realizada mediante a orientação da amostra, depositando a suspensão ultra-sonificada sobre placa de vidro, nas seguintes condições analíticas: 1° de abertura divergente; 0,2° de abertura de entrada, intervalo de varredura 2-50°2 θ , passo de 0,02° 2 θ e tempo de contagem 1 segundo/passos.

Para obtenção dos difratogramas finais da fração argila dos solos foram necessários tratamentos químicos e térmicos segundo MOORE e REYNOLDS, (1997) e HOLMGREN, (1967), visto que alguns picos de filossilicatos se confundiram com os de óxidos de ferro confundiam-se.

4.6 Espectroscopia de infravermelho

Foram obtidos espectros infravermelhos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Nicolet Impact 410 D, acoplado a um microcomputador contendo o aplicativo

computacional SPECTRUM V 2.00 para interpretação das frequências as quais vibram as ligações interatômicas dos materiais. Pastilhas foram confeccionadas a uma pressão de 12 t cm^{-2} a vácuo por 15 minutos, contendo ao final 200 mg de uma mistura de KBr e dos resíduos dos materiais argilosos secos a 40°C , previamente agitados por 24 horas com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e separados dos seus respectivos sobrenadantes. A varredura para construção dos espectros das amostras foi realizada em um intervalo de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

4.7 Área superficial específica

Com os valores obtidos nas isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foi determinada a área superficial específica das amostras estudadas. O N_2 em contato com a amostra mineral, em temperatura próxima de sua condensação, pode ser fisicamente adsorvido, recobrando a superfícies dos sólidos em monocamada de volume calculado, conhecendo-se a princípio a área ocupada pela molécula do gás ($0,162 \text{ nm}^2$) e a pressão de equilíbrio (BRUNAUER et al., 1938). Por meio do modelo matemático B.E.T. de BRUNAUER et al. (1938) é possível o cálculo da área superficial específica (S_{BET}) dos sólidos conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir em monocamada a superfície sólida (GREEG e SING, 1982). Em geral, segundo TEIXEIRA et al. (2001), o processo obedece uma relação linear para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato entre as pressões relativas (p_0-p) 0,05 a 0,35 (região BET).

Uma quantia próxima a 0,5 g de amostras das frações argila foi pesada e colocada em bureta específica de acoplagem no aparelho Sorptomatic 1900 (FISION INSTRUMENTS) para a construção de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 195°C (banho de nitrogênio líquido). Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento a vácuo (degasamento) para remover a umidade e gases adsorvidos fisicamente.

Os procedimentos de cálculo para determinação da área superficial específica, volume da monocamada de N_2 e volume total de poros e microporos, nos sólidos, foram descritos e encontram-se no ANEXO 1.

4.8 α -plot para cálculo da microporosidade e da área superficial externa

O modelo de Zsigmondy apresentado em 1911 assume que os pontos ABC das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 22) estão relacionados com a formação da monocamada de gás. No ponto B, segundo EMMETT e BRUNAUER (1937), há completa formação teórica da monocamada. Entre os pontos B e C inicia-se o enchimento dos poros de menor diâmetro, e entre C e D a formação de multicamadas seguida de condensação capilar nos mesoporos de diâmetro calculado com base na equação de Kelvin; o progressivo aumento da adição de N_2 promove o preenchimento dos poros maiores, até que, quando a pressão de saturação é atingida, todos os poros já estão totalmente preenchidos com o líquido.

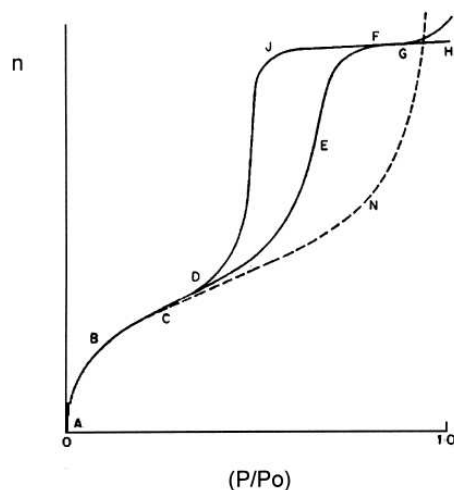


FIGURA 22. Isoterma proposta por Zsigmondy em 1911 (TEIXEIRA et al., 2001)

Considerando-se as diferentes regiões da isoterma, é possível se avaliar de forma empírica e semi-quantitativa o volume de microporos, plotando-se o volume de N_2 adsorvido às amostras contra os valores de α (LIPPENS e BOER, 1965; SING, 1969), obtidos de um padrão não poroso e de composição química idêntica (STORCK et al., 1968), para um mesmo valor de p/p_0 . (ver descrição da metodologia em GREEG e SING, 1982). SING (1969) define α como $n/n_{0.4}$, sendo n a quantidade de gás adsorvida em $p/p_0 = 0.4$. Na verdade α é a quantidade de gás adsorvida normalizada (reduzida da quantidade do padrão) à pressão relativa onde supostamente inicia-se a condensação capilar em poros de diâmetro calculado pela equação de Kelvin.

Para construção dos gráficos de α -plot e avaliação do volume de microporos utilizou-se um padrão de sílica gel hidroxilada não porosa ($S_{\text{BET}} 38,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) submetida a adsorção de N_2 a -195°C (GREEG e SING, 1982). Embora o padrão utilizado não apresente composição idêntica às amostras comparadas, pode-se encontrar resultados coerentes em amostras de composição distinta, como no trabalhos de BRANTLEY e MELLOTT (2000).

A extrapolação da primeira região em α -plot com tendência a formação de um platô, gerou um intercepto que, quando positivo, foi considerado como sendo o volume gasto para preenchimento dos microporos, ocorrendo em geral a pressões relativas $< 0,01$, para microporos com diâmetros comparáveis ao diâmetro da molécula de gás, e entre 0,01 e 0,2, para microporos com diâmetro maior (SING e ROUQUÉROL, 1997). Neste cálculo fez-se uso do fator – Kelvin para transformação do volume de gás em líquido. Os ângulos oriundos das extrapolações em α -plot permitiram o cálculo das áreas superficiais externas (S_{EXT}) dos materiais, por meio das razões existentes entre tais coeficiente com aquele observado para o padrão (GREEG e SING, 1982). O valor encontrado da subtração entre S_{BET} e S_{EXT} foi considerado a superfície interna (S_{INT})

Extrapolações para a região das isotermas entre o primeiro ponto e aquele ocorrido após a pressão relativa de 0,35 foram feitas para α -plot e permitiram inferências sobre o tipo de porosidade nos matérias segundo a forma assumida para α -plot (STORCK et al., 1998). Os α -plot para frações argilosas LVdf e LVD tiveram formatos característicos de materiais mesoporosos, confirmando os resultados obtidos com o formato das isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de volume e diâmetro de poros. O α -plot para KGa₂, Gt e Hm, assumem “levemente” um formato de materiais microporos segundo STORCK et al., (1998). Isso é possível considerando a distribuição do volume de poros para esses materiais (maior presença de microporos em relação à porosidade total) e os diâmetros de poros predominantes nesses materiais, próximos do limite dos microporos (Figura 23).

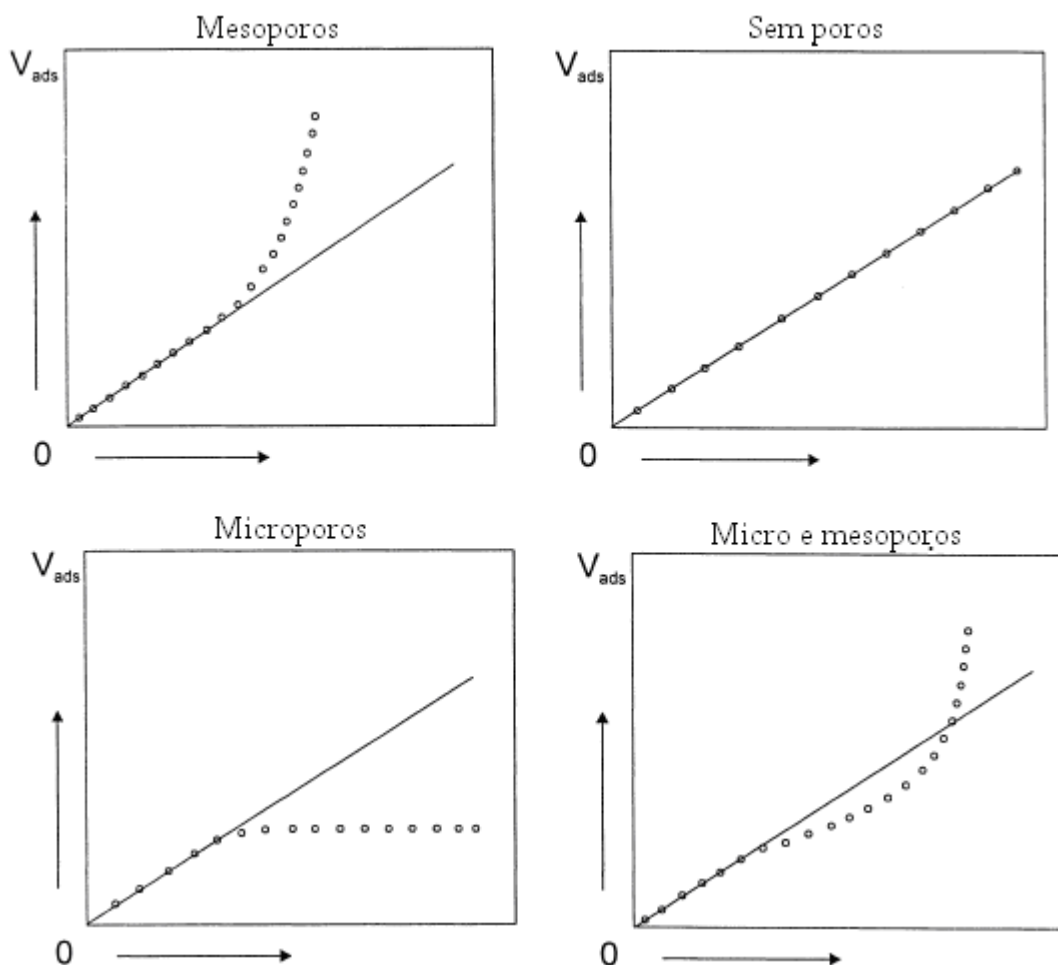


FIGURA 23. Isothermas características de sólidos microporos, mesoporos e contendo micro e mesoporos. STORCK et al., (1998)

4.9 Isothermas de adsorção de fósforo (P)

Foram pesados 0,20g da fração argila extraída dos solos e para goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas, e colocando-os em Becker de 50 mL. Posteriormente adicionou-se 30 mL de KCl 0,01 mol L⁻¹ corrigindo-se, sempre que necessário, o pH da suspensão para 5,5 com KOH ou HCl. As suspensões foram agitadas por 24 horas. Ao final desse período o valor de pH foi novamente conferido. Por fim, as suspensões foram transferidas para balão de 50 mL com pequenas porções de KCl 0,01 mol L⁻¹ a pH 5,5, até o completo volume do balão. O preparo da suspensão de caulinita (KGa₂) seguiu este mesmo procedimento, com exceção da quantidade inicial pesada de material em Becker, que foi de 0,4 g.

Prepararam-se soluções de P a 10, 100 e 1000 mg L⁻¹ em KCl 0,01 mol L⁻¹ a pH 5,5. Posteriormente, em oito tubos plásticos de 10,0 mL foram adicionados alíquotas das soluções de P de acordo com o Quadro 4 em 5,0 mL de suspensões de argila ou óxidos sintéticos, permitindo as concentrações finais de 0, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ de P.

QUADRO 4. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) para Hm e Gt sintéticas e para a fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD)

P (mg L ⁻¹)	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH 5,5 (mL)	Sol. P 10 mg L ⁻¹ (mL)	Sol. P 100 mg L ⁻¹ (mL)	Sol. P 1000 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	5,00	-	-	-
2	5	3,00	2,00	-	-
5	5	4,50	-	0,50	-
10	5	4,00	-	1,00	-
20	5	3,00	-	2,00	-
30	5	2,00	-	3,00	-
40	5	1,00	-	4,00	-
50	5	4,50	-	-	0,50

As alíquotas das suspensões iniciais feitas para a fração argila dos solos e óxidos sintéticos, bem como KGa₂, quando transferidas para tubo de 10 mL proporcionaram uma superfície específica nos tubos próximas de 1,20, 0,80 e 0,96 m² g⁻¹, respectivamente.

Os tubos de 10 mL foram fechados, agitados em agitador de Wagner com movimentos verticais em 360° durante 24 horas e, ao término desse período, centrifugados a 3000 rpm por 15 minutos. Os sobrenadantes obtidos foram filtrados em filtro de 0,2 µm.

Para KGa₂, as quantias adicionadas para construção da isoterma são apresentadas no Quadro 5.

QUADRO 5. Quantias utilizadas na isoterma de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGa₂)

P (mg L ⁻¹)	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH 5,5 (mL)	Sol. P 10 mg L ⁻¹ (mL)	Sol. P 100 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	5,00	-	-
1	5	4,00	1,00	-
2	5	3,00	2,00	-
4	5	1,00	4,00	-
8	5	4,20	-	0,80
1	5	4,00	-	1,00
15	5	3,50	-	1,50
20	5	3,00	-	2,00

Em tubos plásticos de 3 mL foram adicionados 1 mL do sobrenadante (podendo ou não estar diluído), 1 mL de KCl 0,01 mol L⁻¹, 0,4 mL de solução sulfomolibdica e 0,4 mL de solução de Verde de Malquita. Após duas horas, período considerado ideal para desenvolvimento total da coloração verde escuro da solução contida nos tubos de 3 mL, foram feitas as leituras para determinação das concentrações de P nos tubos em espectrofotômetro no comprimento de onda 600 nm.

O preparo da solução sulfomolibdica foi realizado diluindo-se com água destilada em balão volumétrico de 1000 mL, 17,55 g de molibdato de amônio. Posteriormente, foi adicionado ao balão 175,0 mL de H₂SO₄, completando-se seu volume com água destilada. Essa solução foi armazenada em frasco Âmbar. O preparo da solução Verde de Malaquita deu-se com a diluição em balão volumétrico de 1000 mL de 34,0 g de polivinilálcool utilizando-se água destilada. Posteriormente foi adicionado 0,35 g de Verde de Malaquita completando-se o volume do balão com água destilada. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar.

4.10 Máxima adsorção de fósforo (P)

Os dados obtidos nas análises químicas de fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) foram aplicados ao modelo de Langmuir construindo-se as isotermas de adsorção de acordo com a equação $C_s = K \cdot b \cdot C_1 / (1 + K \cdot C_1)$ onde, C_s é a quantidade adsorvida da substância ou elemento à fase sólida; C_1 é a sua concentração de equilíbrio na solução; K é um constante relacionada a energia de adsorção; b é a máxima adsorção à fase sólida (SATO e COMEFORD, 2005). Ambos os coeficientes, K e b , são empíricos e foram calculados por linearização, plotando-se os valores de C_1/C_s contra C_1 , sendo b e K

respectivamente obtidos com a inclinação (1/inclinação) e a interceptação (inclinação/intercpto) da equação de regressão linear.

A quantidade adsorvida foi determinada pela equação de isoterma:

$$Q_a = 1.10^6[(C_o - C_e) * V] / (m * S_{BET}) \text{ onde,}$$

Q_a: quantidade adsorvido ($\mu\text{mol m}^{-2}$)

C_o: concentração inicial (mol L^{-1})

C_e: concentração de equilíbrio (mol L^{-1})

m: massa da amostra (g)

V: volume do tubo (L)

S_{BET}: área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

4.11 Potencial zeta (ζ) e do ponto de carga zero das frações argilas (PCZ)

Para determinação do potencial zeta (ζ) das amostras foram preparadas suspensões contendo $6,0 \text{ g L}^{-1}$ em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para a fração argila dos solos e óxidos sintéticos. Para caulinita (K₂Al₂(OH)₆) a concentração em suspensão foi de $4,0 \text{ g L}^{-1}$. Essas suspensões foram primeiramente agitadas por 24 horas. Em seguida, para cada mineral, transferiu-se em processo de agitação, alíquotas de 2,5 mL da suspensão e 5,0 mL de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para nove tubos plásticos de 10 mL. Utilizando-se KOH ou HCl nas molaridades de 1,0, 0,1, 0,01 e 0,001 o pH foi aferido para os valores de: 3,5, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 e 10,0. Posteriormente os tubos foram agitados por 24 horas corrigindo-se em seguida os valores de pH e completando o volume do tubo com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para cada tubo, em processo de agitação, tomou-se uma alíquota de 0,1 mL transferindo-a para tubo de 10 mL. Os 9,90 mL de suspensão restante foram centrifugados e 5,0 mL do sobrenadante foi misturado a quantia de 0,1 mL nos tubos. Sobre essa suspensão avaliou-se o potencial zeta utilizando-se um aparelho Coulter Delsa 440 Sx.

No equipamento Coulter Delsa 440 Sx utiliza-se de dois métodos para avaliar o potencial elétrico das cargas de superfície de partículas, possibilitando dessa forma a determinação do potencial zeta. O primeiro método emprega a dispersão de luz eletroforética que é utilizada para caracterizar partículas em função do seu movimento quando aplicado um campo eletromagnético (havendo dispersão das partículas essas atingem um valor máximo de aceleração que representa o equilíbrio entre a força

exercida pelo campo elétrico aplicado e o atrito). O segundo método emprega a velocimetria de laser Doppler utilizado para avaliar a velocidade de partículas por meio da alteração Doppler, que é a alteração ocorrida em um feixe de luz operando em uma determinada frequência conhecida (padrão).

A mobilidade eletroforética é dada por $U=V/E$, onde: V é a velocidade final ($\mu\text{m s}^{-1}$) e E o campo elétrico aplicado (V cm^{-1}). Com o valor de U é possível calcular o potencial zeta. SMOLUCHOSWIKI (1921) assume que a mobilidade de uma partícula carregada que se move em resposta a um campo elétrico aplicado é igual e oposta a do líquido em que tal partícula se move. O efeito isolado considerado é o retardo eletroforético; o contra-íon também submetido ao campo elétrico aplicado migra em direção oposta à partícula. Dessa forma Smoluchowski propôs que a mobilidade eletroforética da partícula poderia ser dada pela fórmula $U_E=\epsilon P_z/n$, onde: P_z é o potencial do plano de deslizamento, ϵ e n são respectivamente a constante dielétrica e viscosidade do meio. HUCKEL (1924) fez uma reformulação ($U_E=2\epsilon P_z/3n$) da teoria de Smoluchowski. A razão da “discórdia” entre os autores, descrita por HENRY (1931), se deve aos diferentes modos que eram considerados o campo elétrico em torno da partícula. Huckel não considerou as deformações do campo elétrico proporcionado pela presença de partícula de dimensões reduzidas dispersas na dupla camada difusa. Smoluchowski considerou que as partículas dispersas na dupla camada difusa formavam um campo uniforme, ovalado e paralelo a superfície da partícula. Henry demonstrou que quando um campo elétrico externo se sobrepõe a um campo local da partícula a sua mobilidade é dada por $U_E=(2\epsilon P_z/3n)*f(Ka)$, onde: a é o raio da curvatura da superfície e K o parâmetro de Debye-Huckel. A função $f(Ka)$ considera o retardo eletroforético e o atrito das partículas, e dependerá das suas formas, dimensões e dos íons dispersos na dupla camada difusa. O valor de Ka situa-se entre 1 e 1,5 e, portanto, a equação de Henry coincide com a de Huckel quando $f(Ka)$ aproxima-se de 1, correspondente ao valor de $Ka < 1$; coincide com aquela de Smoluchowski quando o valor de $f(Ka)$ aproxima-se 3/2, sendo $Ka > 1$.

No início da década de 70 houve o aparecimento da técnica de velocimetria de laser Doppler e a espectroscopia de correlação de fótons. Trata-se de uma radiação eletromagnética (laser Doppler) que incidindo sobre uma partícula em movimento tem uma variação na sua frequência ($\Delta\mu$) que é proporcional a velocidade (V) da partícula: $\Delta\mu = V/c*\mu_0$, onde: μ_0 é a frequência original e c a velocidade da luz. Essa alteração depende do ângulo de difusão, segundo a relação $\Delta\mu=[2r*V*\text{sem}(\theta/2)]/l_0$ onde: θ é o

ângulo de difusão, r o índice de refração do meio e l_0 o comprimento de onda da luz incidente. Combinando a equação apresentada neste parágrafo com a equação $U=V/E$, obtém-se a relação entre a mobilidade eletroforética e a alteração da frequência: $U = \Delta\mu * l_0 / 2r * E * \text{sen}(\theta/2)$. A alteração da frequência tem valores que variam de 0 a qualquer outro valor em Hz, porém sempre muito inferior a da frequência da luz incidente.

No aparelho Delsa, as partículas presentes na suspensão estão em movimento no interior de uma célula eletroforética, e são irradiadas com luz monocromática de alta intensidade (laser 5 mW He-Ne 632 nm; $6 \cdot 10^{14}$ Hz) por quatro ângulos: 7.5° , 15° , 22.5° e 30° . A luz incidida é subdividida em um raio principal e quatro outros raios secundários de intensidade 20 vezes menor. Quando o laser se encontra com as partículas ocorre dispersão da luz (alteração Doppler), alterando sua frequência – mas não sua intensidade - proporcionalmente a velocidade das partículas que é dependente do campo elétrico aplicado. Dessa forma pode-se determinar a mobilidade eletroforética das partículas e seu potencial elétrico de carga superficial.

Nesse equipamento, os raios passam primeiramente por fotodetectores dispostos em quatro ângulos diferentes para serem filtrados. Os sinais “restantes” são amplificados por circuitos de ganho de controle automático e enviados para quatro analisadores de espectro de mobilidade eletroforética contendo cada um 256 canais. Posteriormente os dados ordenados são enviados para quatro autocorrelatores que utilizam a transformação de Fourier por meio das autocorrelações para construção de espectros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratogramas de raio-x

Os difratogramas da fração argila dos solos, caulinita (KGA_2), e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas são apresentados com valores de d_{hkl} (Å). Para Gt os picos observados (Figuras 24) correspondem aqueles de uma amostra padrão de goethita, indicando a ausência de impureza no material. De forma inversa, no difratograma da Hm (Figura 25) observam-se picos de Gt, o que indica Hm sintética impura.

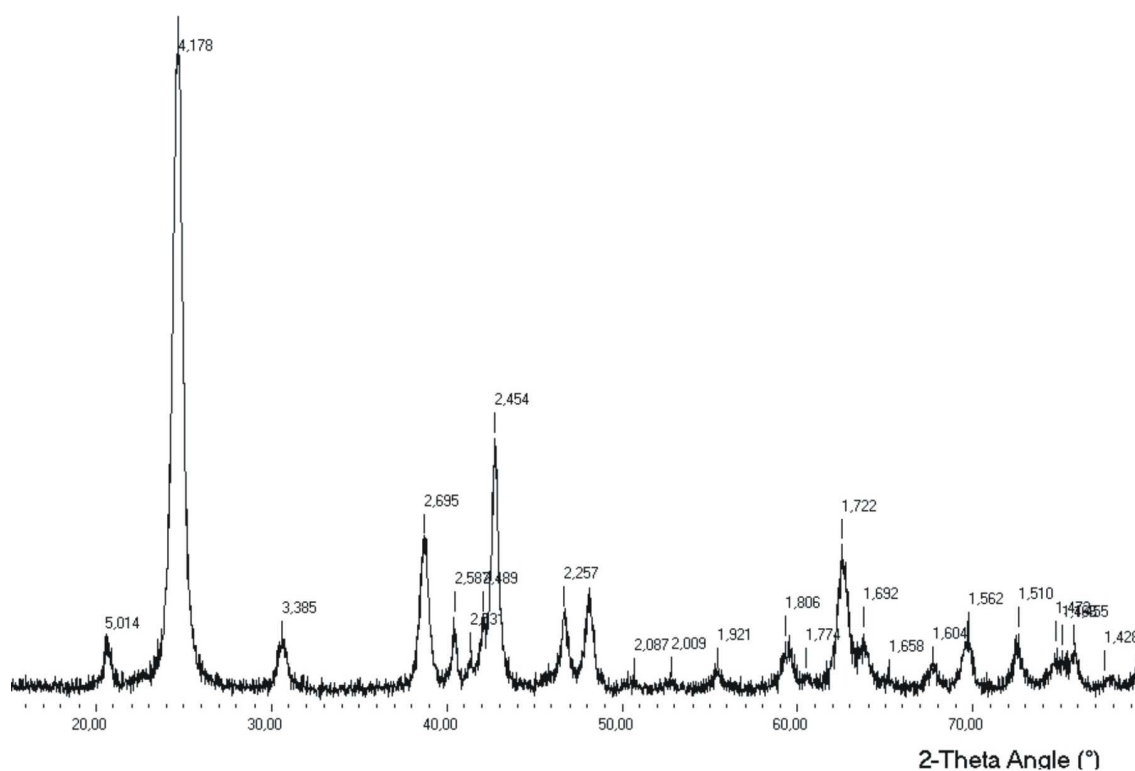


FIGURA 24: Difratograma para goethita (Gt) sintética obtido via pó

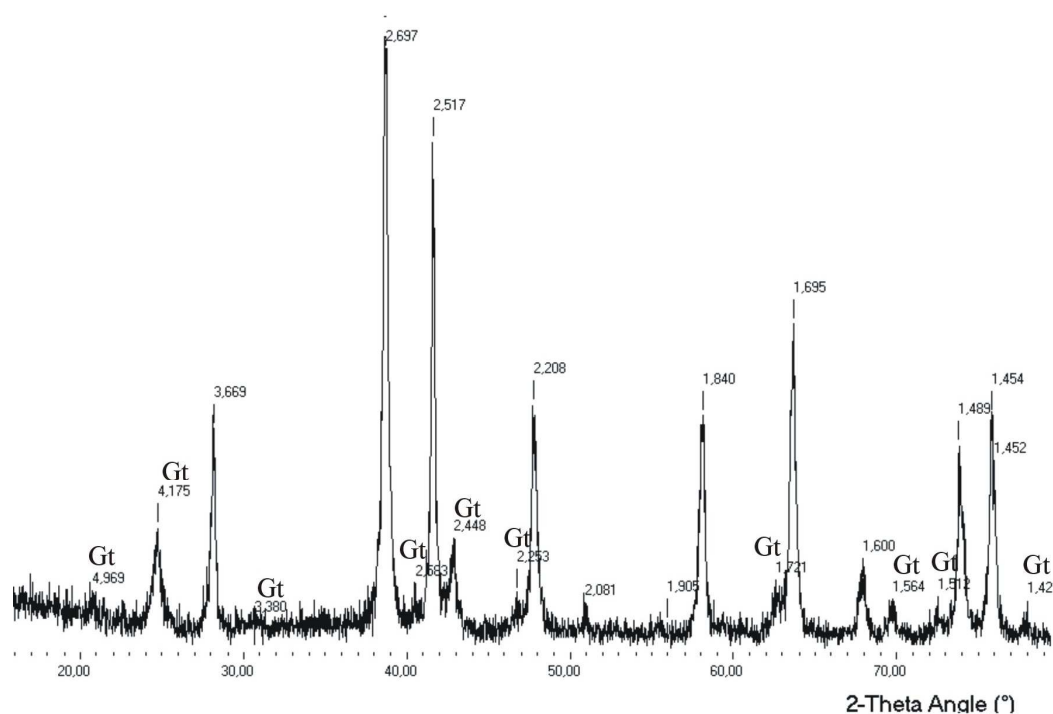


FIGURA 25. Difratoograma para hematita (Hm) sintética obtido via pó. Os picos não simbolizados são de Hm

No difratograma para KGa_2 (Figura 26) apareceram muitos picos, indicando um mal orientação paralela dos cristais, devido provavelmente a não dispersão total do material por ultra-som. Nota-se a presença de um pico de Anatásio (pico A) corroborando os teores de TiO_2 apresentados no Quadro 2

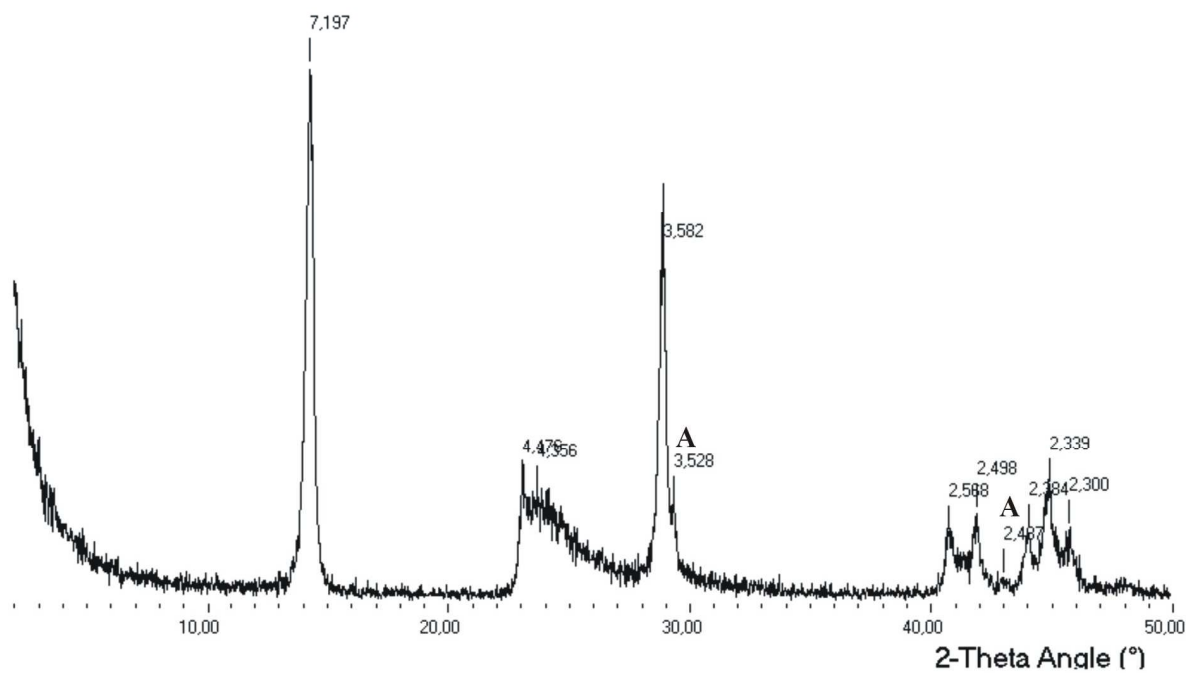


FIGURA 26. Difratrograma da caulinita (KGa_2) obtido via líquido; A = Anatásio

Os difratogramas da fração argila extraída dos solos podem ser visualizados na Figura 27.

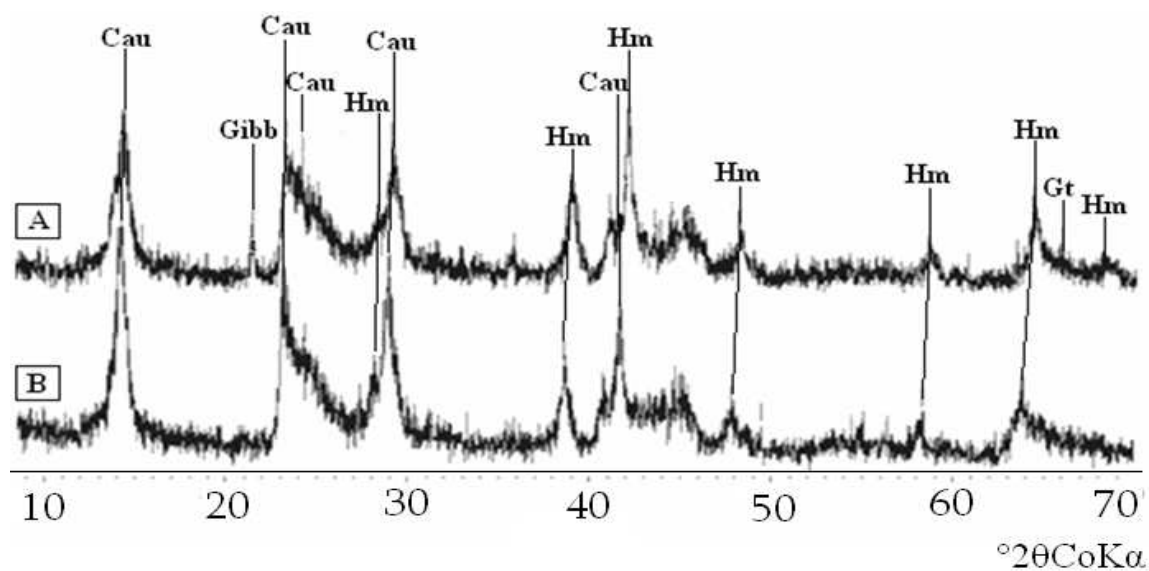


FIGURA 27. Difratrogramas de raio - x da frações argila dos Latossolos Vermelhos Distrófico (A) de Distroférrico (B), obtidos via pó

5.2 Espectros de infravermelhos para as frações argilas naturais e óxidos sintéticos

Na Figura 28 são apresentados os espectros infravermelhos dos materiais de argilas naturais e óxidos sintéticos agitados durante 24 horas em agitador magnético com solução de KCl 0,01 mol L⁻¹, para efeito de caracterização dos possíveis grupos funcionais existentes na superfície desses materiais.

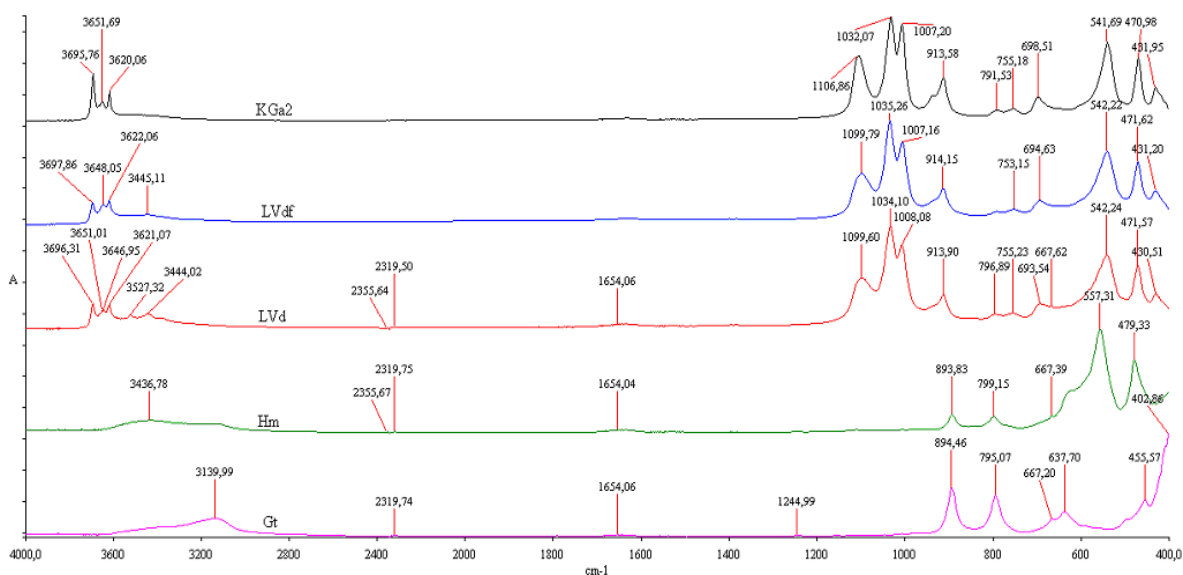


FIGURA 28. Espectros de infravermelhos para frações argilas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Ditrófico (LVD), caulinita natural (KGa₂) e goethita (Gt) e hematita sintéticas (Hm), incubadas com KCL 0,01 mol L⁻¹

O pico 3620 cm⁻¹ para caulinita (KGa₂) é referente a grupamento –OH interno do mineral. Os picos 3695 e 3651 cm⁻¹ são referentes ao estiramento do grupamento –OH em superfície ligados a Si. O pico 1032 cm⁻¹ é referente à deformação do complexo Si-OH. Os picos 1106 e 1007 cm⁻¹ são referentes ao estiramento simétrico de Si-O. O pico 913 cm⁻¹ refere-se à deformação do grupamento – OH localizado internamente à superfície ligando por pontes de H⁺ os tetraedros de Si de uma lâmina com octaedros de Al da lâmina seguinte. Os picos de baixa intensidade 791, 755 e 698 cm⁻¹ são característicos do quartzo (deformação de SiO). Os picos 541 e 470 cm⁻¹ referem-se ao estiramento simétrico de Si-O-Si (superfície siloxana).

O espectro de infravermelho para fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF) foi semelhante ao da KGa₂, havendo aparecimento dos picos 3445

cm^{-1} (-OH água de cristalinização) 796 cm^{-1} (deformação de -OH fora do plano provavelmente oriundo de goethita).

Para fração argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) o espectro infravermelho foi semelhante aquele da fração argila de LVDf, exceto pelos picos 3527 cm^{-1} referente ao estiramento do grupamento -OH ligado ao Al da superfície da gibbsita, e do pico 667 cm^{-1} , devido a presença de goethita no material.

A presença de goethita na Hm sintética ocasionou o aparecimento dos picos 893, 799 e 667 cm^{-1} . Os picos 557 e 479 cm^{-1} estão presentes em hematitas com formato cúbico equiaxial (“rins”) segundo RUSSELL (1987).

No espectro infravermelho para goethita, o alongamento da banda 3139 cm^{-1} é referente a -OH fortemente ligado à superfície. Os picos 894 e 795 cm^{-1} são referentes, respectivamente, a deformação -OH no plano e fora do plano.

5.3 Área superficial específica e porosidade

O valor da área superficial específica (S_{BET}) para KGa_2 degasada por 5 horas a 60°C (Quadro 6) corresponde ao indicado pelo fornecedor ($23,50 \pm 0,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e difere dos encontrados por CELI et al. (2003) e JORDI et al. (2005), sendo $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A hematita (Hm), da forma como foi preparada, deve apresentar área superficial de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). Nesse estudo, a S_{BET} foi de $38,36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os valores de S_{BET} para goethita (Gt) sintética nos trabalhos de CELI et al. (2000) e PRATI (2002) foram respectivamente 46 e $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. No presente trabalho, observou-se valores de 35,25, 41,73, 47,38 e $38,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os respectivos degasamentos: 4 horas a 40°C , 16 horas a 40°C , 18 horas a 40°C e 3 horas a 50°C . A fração argila extraída dos solos apresentaram os maiores valores de área superficial, em torno de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que um aumento da temperatura de 40°C para 60°C proporcionou redução de S_{BET} . FONTES et al, (1996), constataram para algumas argilas extraídas de Latossolos áreas superficiais específicas entre 41 and $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

QUADRO 6. Área superficial específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{EXT}), área superficial interna (S_{INT}), volume total de poros (VTP) e microporos (Mic), diâmetro de poros (Dp) e parâmetro C da equação BET (C_{BET}), da fração argila extraída dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa₂) e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas

Dega.	S_{BET}	S_{EXT}	S_{INT}	VTP	Mic		Dp	C_{BET}	
					Mic ¹	Mic ²			
		(m ² g ⁻¹)			(mm ³ g ⁻¹)		(Å)		
LVDF	5h/40°C	67,61	44,62	22,99	240,12	27,82	26,80	244,10	152,61
LVDF	5h/60°C	63,55	35,43	28,12	247,91	25,69	27,92	208,82	145,40
LVD	5h/40°C	65,97	54,54	11,43	287,62	25,96	25,09	218,87	98,19
LVD	5h/60°C	60,80	39,46	21,34	267,16	24,99	27,04	202,10	186,86
Gt	16h/40°C	41,73	18,92	22,81	62,50	15,64	18,11	218,75	29,95
Hm	16h/40°C	38,36	24,24	14,12	116,34	13,73	14,18	216,25	28,91
KGa ₂	5h/60°C	24,04	14,01	6,03	54,72	8,81	8,37	268,33	39,45

⁽¹⁾ Microporosidade calculada pelo método de Dubinin & Raduskevich

⁽²⁾ Microporosidade calculada por meio de α -plot

O tempo e a temperatura de degasamento foram determinantes no valor de S_{BET} das amostras e estão relacionados com a remoção de moléculas de água da superfície, permitindo que mais moléculas de N₂ adsorvam-se à superfície sólida em monocamada. WEIDLER (1997) notou, para ferridrita tratada com acetona, aumento da S_{BET} com elevação da temperatura de 25°C para 50°C devido à remoção de “contaminantes” da superfície.

A redução dos valores de S_{BET} das frações argila LVDF e LVD em função do aumento da temperatura no degasamento (Quadro 6) pode estar relacionado com alterações de agregados formados principalmente por caulinita e óxidos. Após extração das argilas, procedeu-se a secagem em estufa a 75°C até formação de placas de argila, que foram trituradas em cadinho de ágata. O material triturado foi passado em peneira com malha de abertura 0,123 mm. É possível, que com aumento da temperatura de degasamento, agregados de diâmetro $\leq 0,123$ mm, formados por associações fraca entre partículas intermediada por moléculas de água tenham sido alterados. Isso promoveria a eliminação de microporos existentes entre partículas nos agregados que conferiam maior S_{BET} . Nota-se em tais frações, posteriormente ao degasamento, aumento de mesoporos, de acordo com a distribuição do diâmetro e volume dos poros (Figuras 29 e 30).

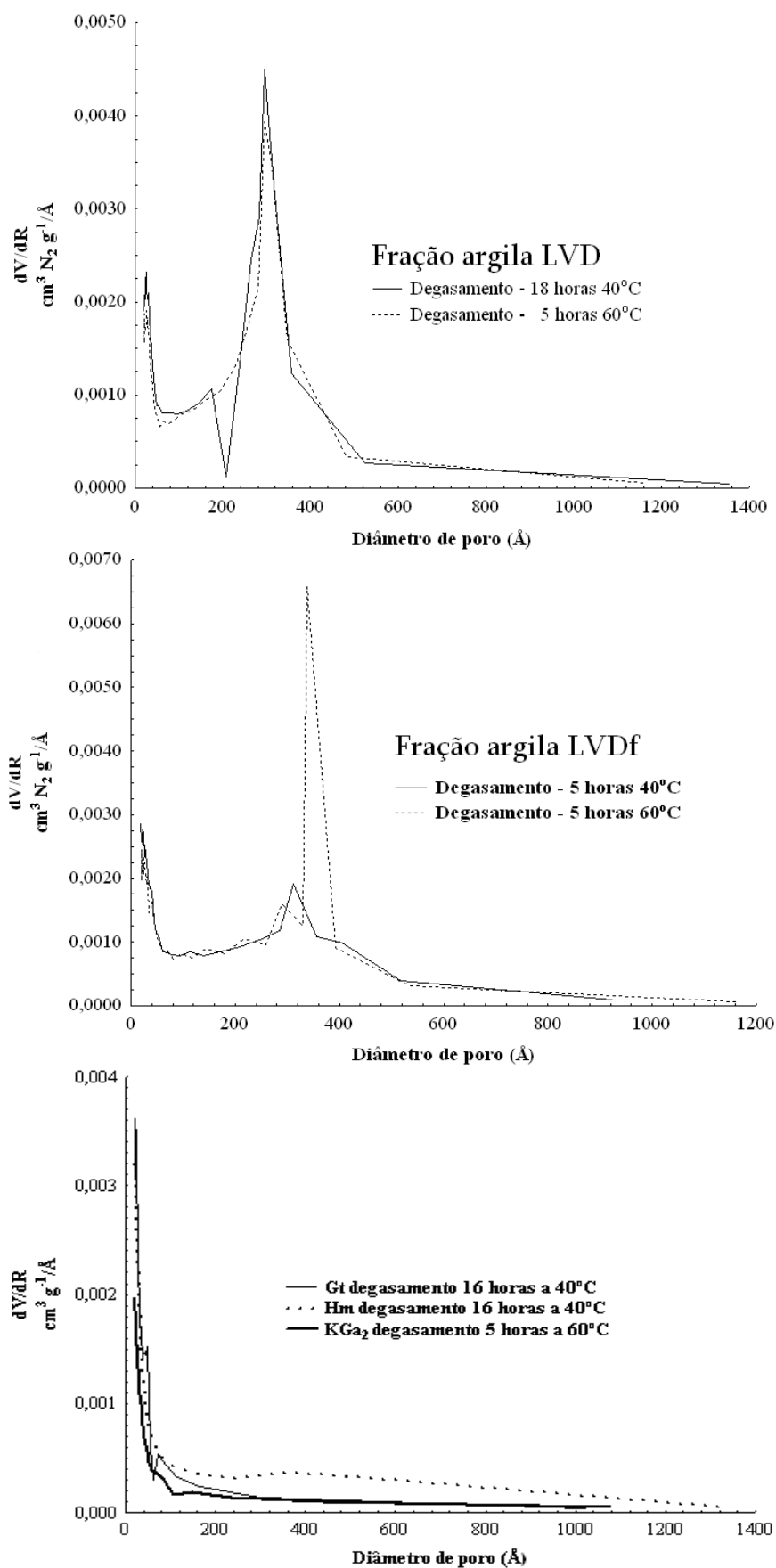


FIGURA 29. Distribuição do diâmetro dos poros pelo modelo Dollimore-Heal

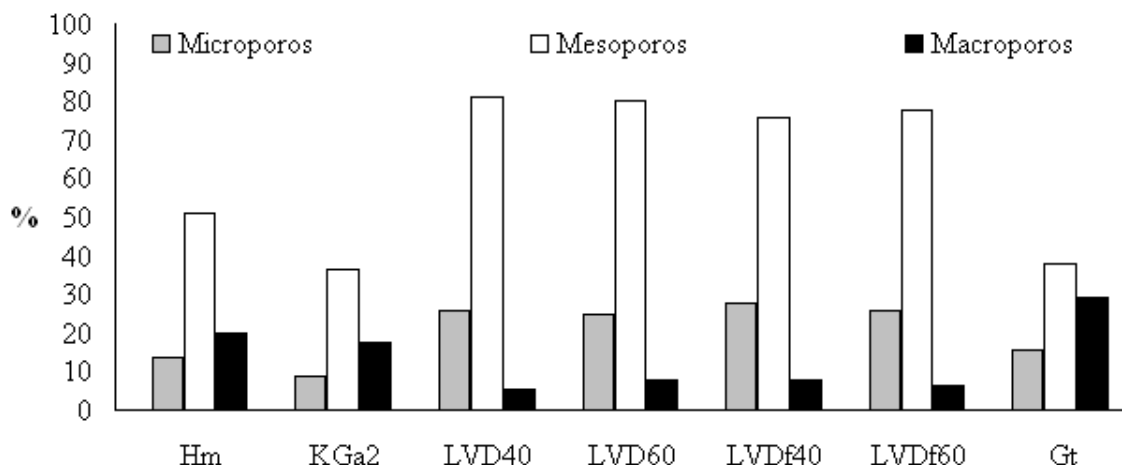


FIGURA 30. Volume de poros nas classes microporos: $\phi < 20 \text{ \AA}$, mesoporos: $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ e macroporos: $500 < \phi < 1000 \text{ \AA}$, dos materiais minerais avaliados: Hm: hematita sintética; Gt: goethita sintética; KGa₂: caulinita natural; LVDf40 LVDf60: fração argilosa extraída de Latossolo Vermelho Distroférico degasado a 40 e 60°C respectivamente; LVD40 LVD60: fração argilosa extraída de Latossolo Vermelho Distrófico degasado a 40 e 60°C respectivamente

A distribuição do diâmetro de poros segundo as classes: microporos $\phi < 20 \text{ \AA}$, mesoporos $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ e macroporos $\phi > 500 \text{ \AA}$ é mostrada na Figura 29,. Para sua interpretação, considera-se que a classe predominante de poros sobre um sólido é aquela onde se despendeu maior quantidade de N₂. Foi observado para Hm, Gt e KGa₂, a predominância de classes de poros com diâmetros próximos a 20 Å. A distribuição do volume de poros para tais materiais (Figura 30) indicou maior mesoporosidade, indicando que os diâmetros estão mais próximos ao limite inferior da classe. Para fração argilosa dos solos, predominaram a classe de mesoporos, porém, predominaram duas classes de mesoporos: uma próxima ao limite de microporos e outra com diâmetros entre 200 e 400 Å. A distribuição do diâmetro de poros da fração argilosa LVDf teve aumento da classe de mesoporos com aumento da temperatura de degasamento de 40°C para 60°C. Tal fato é consequência da alteração dos microagregados, pela eliminação de microporos como explicado no início deste tópico. Para a fração argila extraída do LVD a distribuição do tamanho de poros em função da elevação de temperatura de degasamento teve comportamento semelhante ao da fração LVDf, ocorrendo apenas o aparecimento de uma classe de poros com diâmetro de 200 Å.

O formato da isoterma (Figura 31) dá-se em função do tipo de porosidade do sólido (Brunauer, 1938).

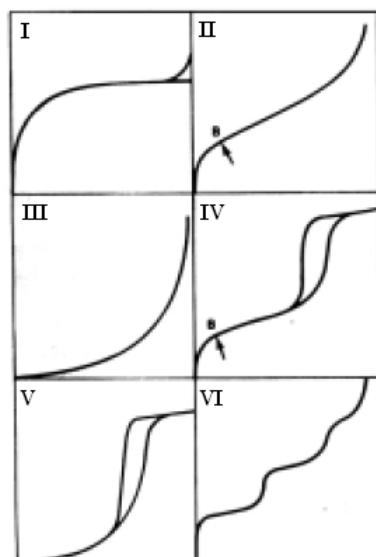
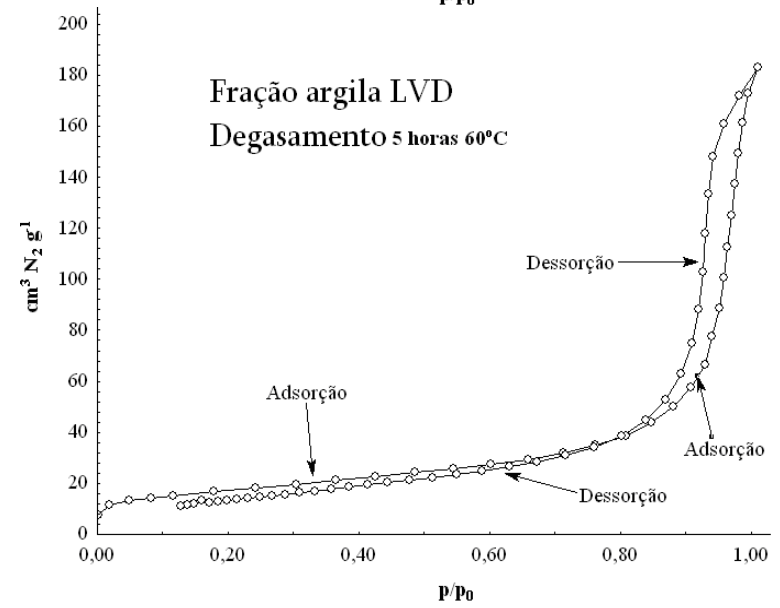
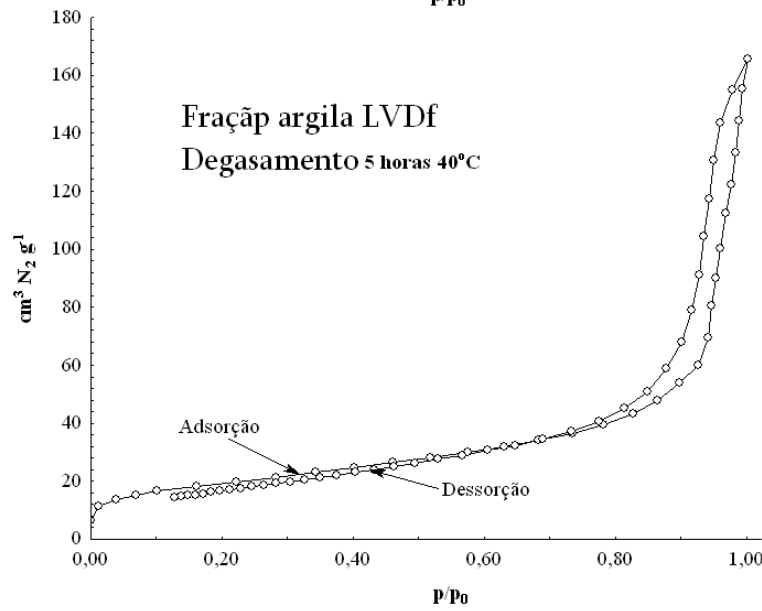
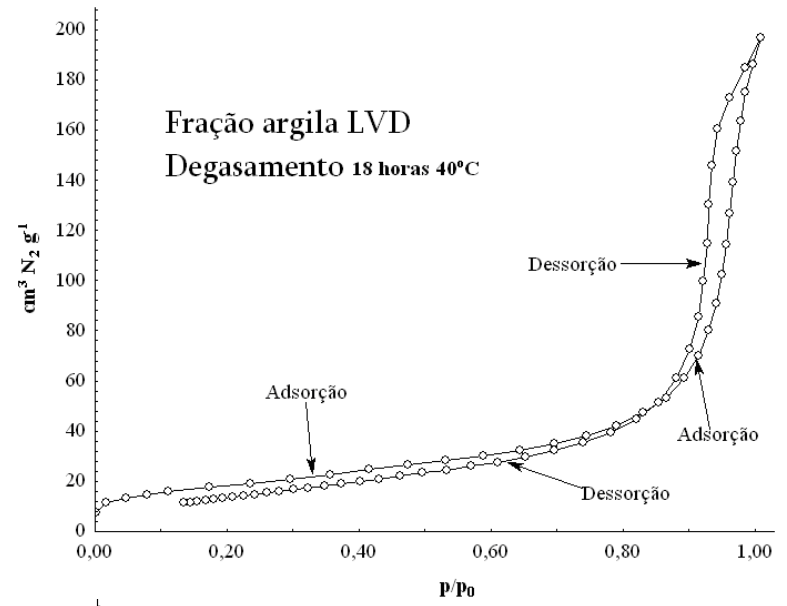
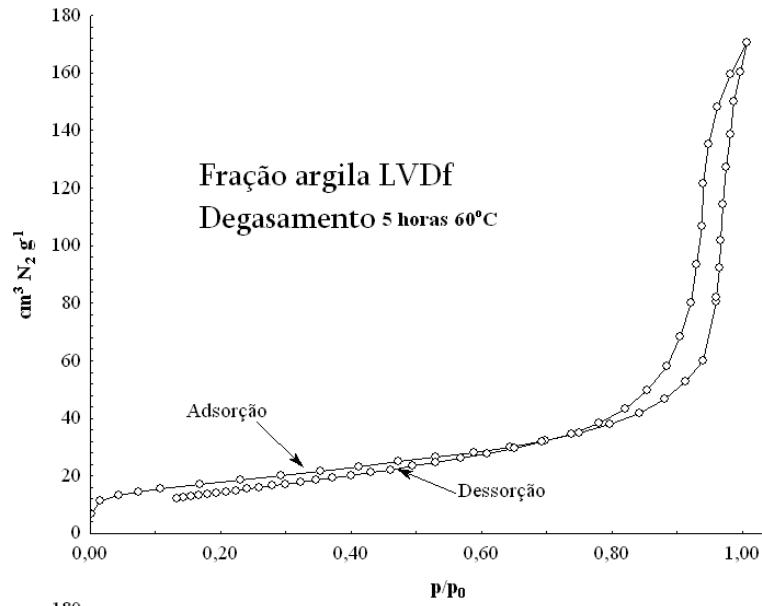


FIGURA 31. Tipos de Isoterma propostos por BRUNAUER (1938)

As isotermas observadas para a fração argila dos solos e Hm (Figura 32) assemelham-se a isoterma do tipo IV (GREGG e SING, 1982; TEIXEIRA et al., 2001), característica de sólidos contendo mesoporos. A histerese natural ocorrida para essas frações é ocasionada pelo formato interno e condensamento do gás nos mesoporos, em partículas esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas (BURGESS et al., 1989). As isotermas para KGa₂ e Gt assemelharam-se à isoterma do tipo II (ausência de histerese), características de sólidos com poros razoavelmente grandes (TEIXEIRA et al., 2001). A ausência de histerese para KGa₂ e Gt relacionou-se possivelmente com a presença marcante, mas não predominante, de macroporos nesses materiais.



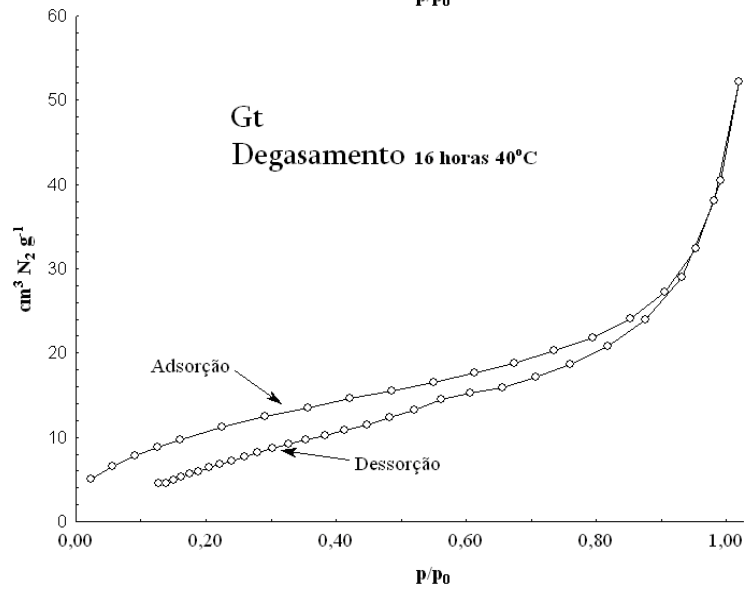
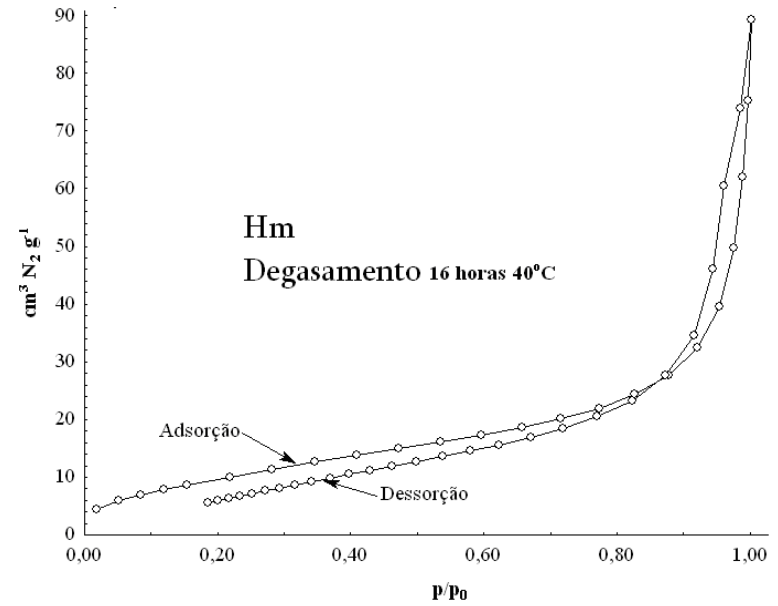
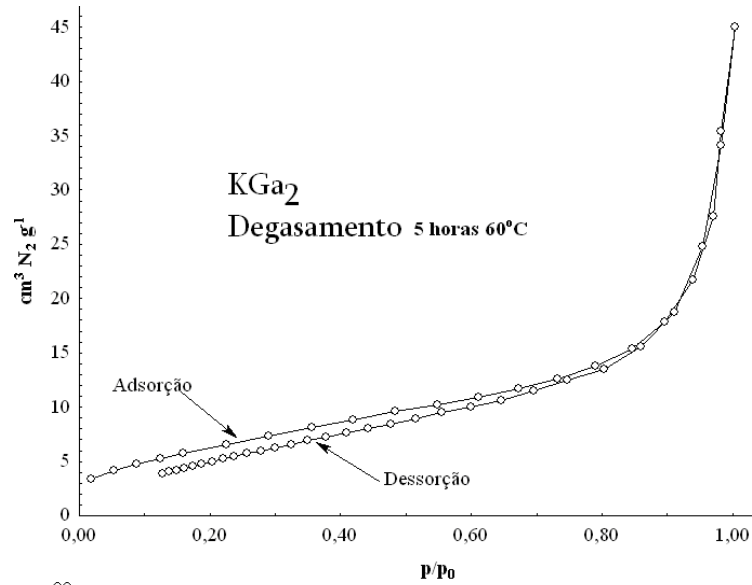


FIGURA 32. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais de argilas.

A presença ou ausência de histerese nos materiais está principalmente condicionada ao tamanho e formato dos poros, que interferem nos processos de evaporação e condensação do gás N₂. A condensação ocorre com maior facilidade nos poros menores, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre moléculas; isso pode acontecer a menores pressões (GREEG e SING, 1982). A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. É válido lembrar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos e tamanhos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção, principalmente poros maiores.

Segundo TEIXEIRA et al. (2001), quanto maior for o valor de C_{BET} mais pronunciada será a inflexão na primeira região da isoterma de adsorção de N₂, o que ocorrerá para sólidos microporosos. Sendo assim, maiores coeficientes de C_{BET}, no Quadro 6 e inflexões mais pronunciadas das primeiras regiões das isotermas (Figura 32) para a fração argila dos solos significa maior microporosidade nesses materiais quando comparados aos demais. A KGa₂ apresentou valor de C_{BET} maior, no entanto, próximo, àqueles observados para Hm e Gt. Esse não foi um resultado esperado visto a menor quantidade de microporos na KGa₂ em relação à Hm e Gt, porém, aceitável, visto a proximidades dos valores encontrados entre esses materiais nas distribuições de volume e classe de poros encontrados nesse estudo.

O cálculo da microporosidade por α -plot considerou a região α de 1,4 a 2,4. Embora nessa região tenha-se o enchimento de macroporos, mas tratando-se no presente estudo que os materiais tiveram baixo volume de microporos, a extrapolação dessa região α entre 1,4 a 2,4 correspondeu ao volume de microporos (ECHEVERRÍA et al., 1999). Os valores podem ser observados no Quadro 6 e foram próximos daqueles determinados pelo método de Dubinin e Raduskevich.

Extrapolações para a região das isotermas entre o primeiro ponto e aquele ocorrido após a pressão relativa de 0,35 foram feitas para α -plot e permitiram inferências sobre o tipo de porosidade nos materiais segundo a forma assumida para α -plot (STORCK et al., 1998). O α -plot para a fração argila LVdf e LVD tiveram formatos característicos de materiais mesoporosos, confirmando os resultados obtidos com o formato das isotermas de adsorção de N₂ e distribuição de volume e diâmetro de poros. O α -plot para a KGa₂, Gt e Hm, assumem “levemente” um formato de materiais microporos. Isso é possível considerando a distribuição do volume de poros para esses materiais (maior presença de microporos em relação à porosidade total) e os diâmetros

de poros predominantes nesses materiais, próximos do limite dos microporos (Figura 33).

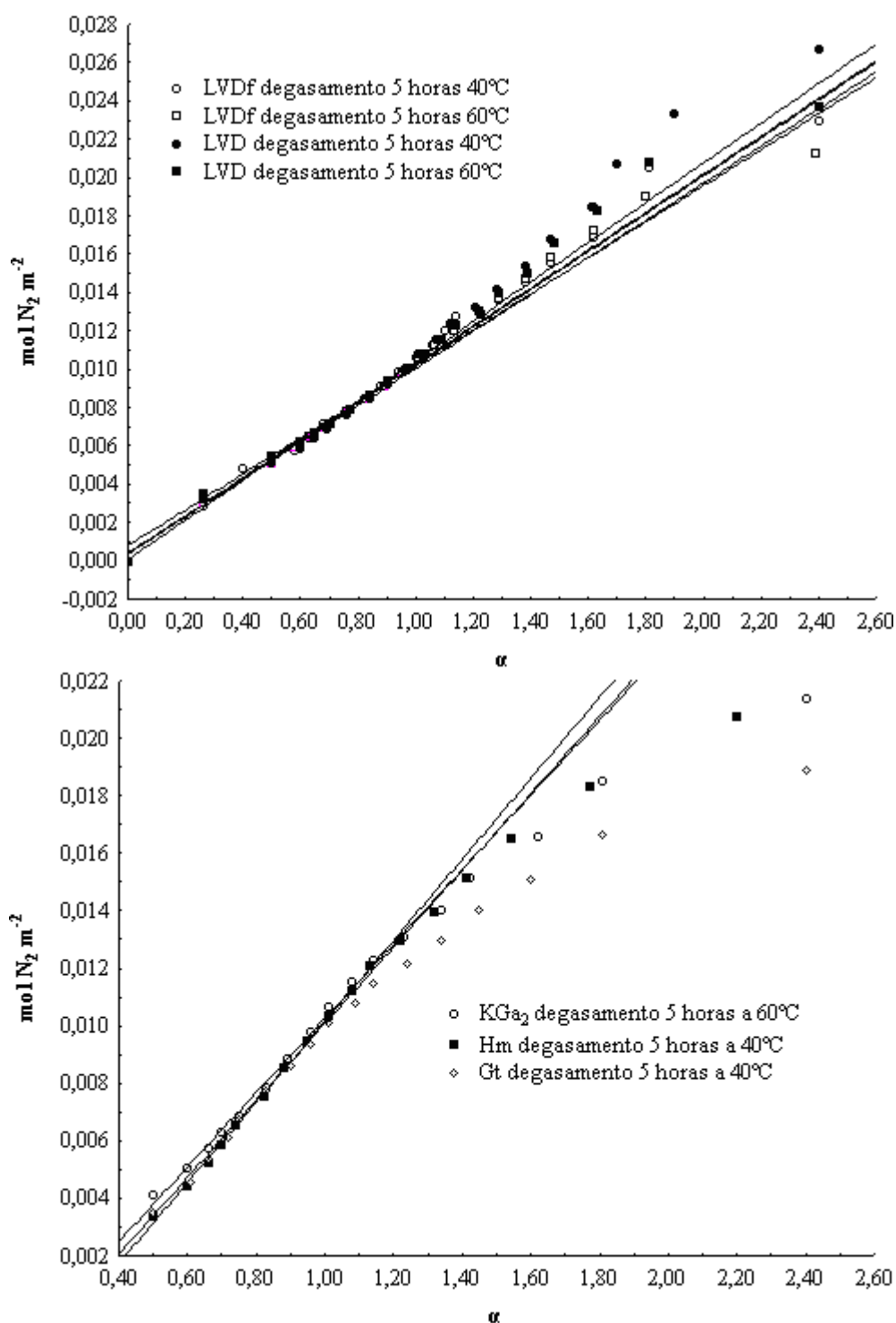


FIGURA 33. α_s – plot entre o primeiro ponto e aquele ocorrido após a pressão relativa de 0,35

5.4 Adsorção de fósforo (P)

Com os dados de adsorção ajustados ao modelo de Langmuir determinou-se a máxima adsorção de P (P_{\max} $\mu\text{mol m}^{-2}$) e K (constante relacionada à energia de ligação entre P e a superfície do mineral) sobre os materiais de argila (Quadro 7). Para goethita (Gt) a P_{\max} foi próxima aquela observada por CELI et al. (2000), sendo de 2,30 $\mu\text{mol P m}^{-2}$. Já a P_{\max} para hematita (Hm) foi considerada alta e próxima àquela observada para Gt, o que poderia estar relacionado com a formação de Gt na síntese da Hm (Figura 25). PRATI (2000) observou, para Hm sintetizada pelo mesmo método, P_{\max} de 0,80. O valor 0,99 de P_{\max} para KGa_2 foi 2,4 vezes maior do que aquele encontrado por CELI et al. (2003).

QUADRO 7. Coeficientes de Langmuir das isothermas (pH 5,5) de adsorção de fósforo (P) sobre as frações argilosas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa_2) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas

Materiais	X_{\max} ($\mu\text{mol P m}^{-2}$)	K	R^2
LVDf	1,03	$2,42 \cdot 10^4$	0,989
LVD	1,10	$4,54 \cdot 10^4$	0,997
LVDf ⁽¹⁾	1,30	$7,71 \cdot 10^4$	0,990
LVD ⁽¹⁾	1,42	$3,53 \cdot 10^4$	0,989
KGa_2	0,99	$3,38 \cdot 10^4$	0,980
Hm	2,35	$4,25 \cdot 10^4$	0,998
Gt	2,42	$10,34 \cdot 10^4$	0,999

(1): valor obtido por isothermas construídas em pH 4,5; nd: não determinado

A Gt sintética foi o mineral que mais adsorveu P. Caberia para tal acontecimento a explicação de FONTES e WEED (1996), em que a goethita, por apresentar maior densidade de OH^- de coordenação simples em uma de suas faces cristalográficas (100), teve maior afinidade de ligação com íons de fosfato (ATKINSON, et al., 1974; PARFITT et al., 1976), sendo isso também observado para hematita em menor intensidade. RAKOVAN et al. (1999) constataram, na superfície de goethita, a presença média de 75% de O^- ligado ao Fe em coordenação simples, sendo que desta porcentagem, 52% estavam ligados a H^+ . Isso é importante para o processo de adsorção de íons, considerando menor a quantidade de O^- ligado a Fe em coordenação dupla e/ou tripla, os quais são grupamentos não reativos (SPOSITO, 1984). McLAUGHLIN et al. (1981) constataram em sistemas mineralógicos sintéticos formados por gibbsita,

goethita, hematita, caulinita e caulinita contendo Fe precipitado em superfície, por meio de correlação positiva e significativa, que a quantidade de OH adsorvida por unidade de área na superfície mineral influencia o aumento da adsorção de P.

As frações argila LVDF e LVD tiveram valores de P_{\max} próximos ao observado para KGa_2 , e menores em comparação aos óxidos sintéticos, fato que pode estar relacionado com a distribuição e heterogeneidade dos grupamento protonados e depotonados em superfície, que por sua vez, dependem, para tal estado, do valor de pH e força iônica da solução (DZOMBAK e MOREL, 1990).

Segundo RAJAN (1975), BARRON et al. (1988) e CELI et al. (2003), a baixa adsorção de P sobre caulinita é devido ao menor número de sítios ativos - no caso formado por OH. Isso fez com que, a caulinita, embora tenha sido o filossilicato de maior representatividade nas frações argila de LVDF e LVD, tenha menor importância sobre o fenômeno de adsorção de P.

Comparando-se as frações argila extraídas dos solos, observou-se que fração argila LVD foi capaz de adsorver mais P por área comparação a fração argila LVDF. Esse acontecimento provavelmente teve relação com a quantidade e a forma de distribuição dos grupamentos OH na superfície dessas frações (BARRON et al., 1988; TORRENT et al., 1990), que comandam os processos eletroquímicos, bem como a vilosidade ou imperfeições dessas superfícies. Considerando que os mesoporos contribuem significativamente para aumento da área superficial específica dos sólidos (BRANTLEY e MELLOTT, 2000), e sendo essa classe de poros predominante nas frações argila LVDF e LVD, segundo HOWARD e MIDGLEY (1981), esses mesoporos seriam formados por imperfeições superficiais na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade.

A tendência do valor de K da equação de Langmuir para isotermas construídas a pH 5,5 e 4,5 ser maior para fração argila LVDF em comparação a fração argila LVD indica, que a superfície da fração argila LVDF disponível para adsorção de P teve maior afinidade para adsorver moléculas de fosfato. Isso permitiu um arranjo melhor de tais moléculas sobre a superfície dos minerais na fração argila LVDF, porém, fez com que um menor número de moléculas fosse adsorvida. A adsorção de P sobre a fração argila LVD tornou seu potencial zeta mais negativo em comparação a fração argila LVDF (Figura 34), devido ao maior número de moléculas de fosfato adsorvidas sobre sua superfície.

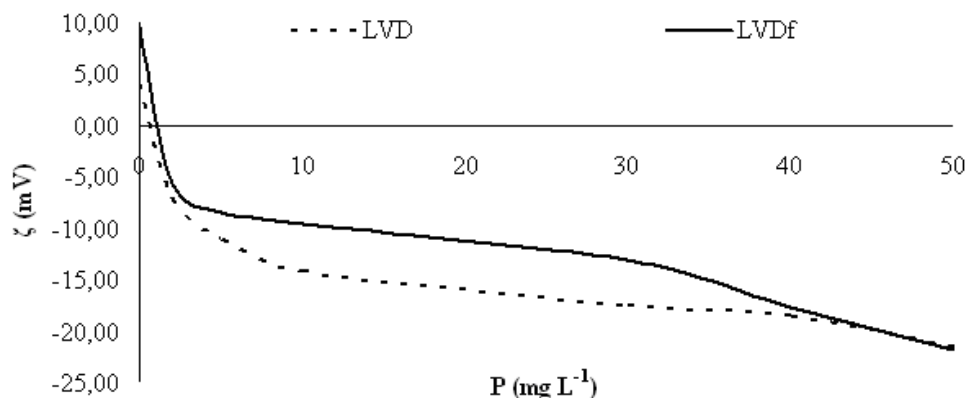


FIGURA 34. Valores de potencial zeta (ζ) nas suspensões de argilas extraídas de LVDf e LVD incubadas com concentrações crescentes de P – pH 4,5.

A adsorção de P nos materiais foi também influenciada pelos valores de pH. Para Gt e Hm, os maiores valores de P_{\max} observados, em comparação aos demais materiais, foram obtidos em pH 5,5. Esse valor de pH esteve abaixo do valor de pH no ponto de carga zero (PCZ) desses minerais sintéticos (Quadro 8). Isso implica em potenciais elétricos predominantemente positivos nas superfícies de Gt e Hm, atraindo moléculas de fosfato.

QUADRO 8. Ponto de carga zero (PCZ) da fração argila dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDf) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa_2) e goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticas

Materiais	PCZ determinado	PCZ literatura	PCZ referência
KGa_2	4,4	Caulinita	4,0 ⁽²⁾ ; 4,8 ⁽⁵⁾ ; 5,5 ⁽³⁾
Gt	9,3	Goethita	7,0 ⁽²⁾ ; 9,3 ⁽³⁾ ; 9,0 ⁽¹⁾
Hm	6,5	Hematita	7,1 ⁽²⁾ ; 7,0 ⁽¹⁾ ; 8,5 ⁽³⁾
LVDf – fração argila	5,3	LVDf – TFSA	4,0 ⁽⁶⁾
LVD – fração argila	4,1	LVD – TFSA	3,9 ⁽⁶⁾

⁽¹⁾PRATI (2000); ⁽²⁾GUEDES et al. (2004); ⁽³⁾KOSMULSKI (2006); ⁽⁵⁾KRETZSCHMAR et al. (1998); ⁽⁶⁾Valor de PCZ obtido segundo CAMARGO et al. (1996) para coleta de solo na profundidade de 20 – 40 cm

Na condição de pH 4,5 foi observado comportamento semelhante entre as frações argilas de LVDf e LVD quanto à adsorção de P, sendo os valores de P_{\max} maiores quando comparados aqueles obtidos a pH 5,5 (Quadro 7). Isso ocorreu devido a maior repulsão das moléculas de fosfato por cargas negativas da superfície predominantes a valores de pH maiores que o PCZ dos materiais estudados.

O valor de pH 5,0 nas suspensões ao final das análises para faixa de pH de trabalho 4,5, esteve próximo dos valores de pH aos quais foram determinados os PCZ das frações LVDF e LVD. Para este valor de pH, predominaria em solução, para adsorção do fosfato, forma H_2PO_4^- em relação a forma HPO_4^{2-} . Inversamente, a pH 6,2, valor observado nas suspensões ao final das análises para faixa de pH de trabalho 5,5, e que esteve acima daqueles valores de pH onde foram determinados os pontos de cargas zero (PCZ) das frações argilas LVDF e LVD (Quadro 8), predominaria em solução, espécie de fosfato HPO_4^{2-} em relação a espécie H_2PO_4^- .

O PCZ das frações argila LVDF e LVD esteve relacionado com adsorção estável de carbono (C) na superfície por meio de grupamentos carboxílicos carregados negativamente (MURPHY e ZACHARA, 1995). Nos solos LVDF e LVD os valores de carbono orgânico (CO) da terra fina seca ao ar foram de 11,89 e 5,39 g kg^{-1} , respectivamente. As relações desses valores com aqueles respectivos de carbono total (C) das frações argila dos solos (6,00 e 15,00 g kg^{-1}) podem sugerir maior enriquecimento de C da fração argila do LVD por parte do CO do solo (CO/C = 0,36); fato que promoveu a redução do PCZ do material (GILLMAN, 1986). A fração argila de LVDF teve relação CO/C de 1,98.

A estabilidade dos compostos orgânicos nos solos depende do tipo de “compartimento” em que a matéria orgânica está protegida fisicamente, em função da sua interação com a fração mineral (NETO et al., 2005). Isso influencia a disponibilidade de C lábil no solo.

Nos Latossolos Vermelhos, grande parte da fração orgânica está adsorvida às superfícies dos óxidos de Fe e Al, devido às suas elevadas áreas superficiais e por tratar-se de moléculas carregadas eletricamente. As interações dos compostos orgânicos no solo podem ainda ser estendidas aos cátions, metais e sob a protegidos pelos agregados (BALESDENT et al., 2000).

A maior estabilidade dos compostos orgânicos torna a dinâmica da disponibilidade de C em solução menos lábil. Esse fato ocorre geralmente em solos de textura argilosa, com maiores valores de CTC e teores de óxidos. No presente trabalho, no solo LVDF, possuidor de maiores valores de CTC em comparação ao solo LVD de textura média, pode ter ocorrido maior proteção dos compostos orgânicos presentes no solo, e conseqüentemente menor enriquecimento da sua fração argila com C.

6 CONCLUSÕES

As frações argila extraídas dos solos e caulinita natural foram capazes de adsorver quantidades semelhantes de fósforo (P) por unidade de área.

A diferença dos valores de adsorção de P entre as frações argilas extraídas dos solos e caulina, quando comparados aos valores observados para os óxidos sintéticos foi atribuída, possivelmente, às quantidades e formas de distribuições dos grupamentos OH em superfície, bem como a vilosidade ou imperfeições superficiais.

A caulinita, embora tenha sido o filossilicato de maior representatividade nas frações argila de LVDF e LVD, teve menor importância sobre o fenômeno de adsorção de P.

CAPÍTULO II

ADSORÇÃO DE FÓSFORO NAS FRAÇÕES ARGILAS EM PRESENÇA DE ÁCIDO FÚLVICO

7 INTRODUÇÃO

A adsorção de ânions sobre a superfície de colóides minerais do solo e suas interações com vários íons orgânicos e inorgânicos interagindo com essa superfície tem grande impacto sobre a biodisponibilidade e mobilidade de nutrientes e contaminantes no solo (HUANG et al., 2003).

Os ácidos orgânicos podem se adsorver aos colóides do solo com grande energia, formando complexos organometálicos com Fe e Al e, assim, aumentar a disponibilidade do fósforo (P) às plantas (HAYNES, 1984; SPOSITO, 1989). É preciso considerar que o efeito da matéria orgânica no solo – e dos ácidos orgânicos fornecidos por ela – no bloqueio dos sítios de adsorção é transitório (AFIF et al, 1995), mas pode ser vantajoso considerando a época de aplicação de fosfato.

A capacidade dos ácidos orgânicos em competir com fósforo (P) depende das suas concentrações e formas (macromoléculas ou moléculas polimerizadas), pH, força iônica da solução e, principalmente, da sua persistência no solo (GHOSH e SCHNITZER 1980; HAYNES, 1984; STEVENSON, 1986; SPOSITO, 1989; KIRK, 1999; RAUEN et al., 2002).

Nos trabalhos de SIMBADA e YOUNG (1986), LOPEZ HERNANDEZ et al. (1986) e BHATTI et al. (1998), pode-se constatar redução da adsorção de P sobre a superfície de partículas minerais devido a capacidade dos ácidos húmicos, málicos e oxálicos em competir com P pelos sítios de adsorção de carga. No entanto, a adsorção dos ácidos orgânicos e, por conseqüência, a redução da adsorção de P, não depende apenas da eficiência dos grupos carboxílicos presentes nos ácidos, mas também da capacidade desses ácidos complexarem Fe e Al livres em solução, os quais poderiam formar precipitados com P. Além disso, a ordem em que P e ácidos orgânicos são incubados nos sistemas minerais, é importante para redução da adsorção de P, principalmente, para incubação simultânea ou primeiramente de ácidos orgânicos.

O ácido fúlvico (AF) é a substância húmica (SH) com maior acidez total, sendo solúvel em todas as faixas de pH do solo (VERMEER e KOOPAL, 1998). Dessa forma,

durante a solubilização do AF, os prótons contidos nos seus grupamentos carboxílicos são dissociados, gerando carga negativa na extremidade (COO^-), responsável pela adsorção do AF à superfície dos minerais (PARFITT et al., 1977a).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da presença de AF na sorção de P e o efeito da ordem de incubação em frações argilosas de dois Latossolos Vermelhos do Estado de Mato Grosso do Sul, caulinita natural pouco cristalinizada e goethita e hematita sintéticas.

8 MATERIAL E MÉTODOS

8.1 Caracterização do ácido fúlvico (AF)

O ácido fúlvico (AF) utilizado foi extraído no Departamento de Valorização e Proteção dos Recursos Agroflorestais (Di.Va.P.R.A), no setor de Química Agrária da Universidade de Torino, de um Histosolo, com 60% das partículas entre 30.000 a 10.000 Da, e 40% entre 10.000 e 1.000 Da. Em aparelho analisador elementar (CE Instruments, NA2100 Protein), foram obtidos os teores (%) de C (49,2), N (4,50), H (4,23), S (0,84), O (41,3) e Cinzas (2,67), além das relações C/N (12,7), H/C (1,02) e O/C (0,63). A quantidade de acidez total, grupamento carboxílico (-COOH) e hidroxílico (-OH) foram respectivamente de 1386, 686 e 700 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. O teor de P (0,034 %) foi determinado por colorimetria após digestão sulfoperclórica

A magnitude da relação de densidade ótica ou absorbâncias entre 465 e 665 nm (E_4/E_6) foi utilizada para a caracterização de substâncias orgânicas dos solos, independente da concentração dos materiais húmicos presentes, referindo-se ao grau de aromatização da cadeia carbônica (CHEN et al., 1977). Para AF, segundo KONONOVA (1966), os valores da relação encontram-se entre 6,0 e 8,5, sendo que baixos valores indicam elevado grau de condensação dos constituintes húmicos e moléculas de dimensão grande. Elevados valores de E_4/E_6 , indicam baixo grau de condensação aromática e a presença no material relativamente marcante de estruturas alifáticas. O valor de E_4/E_6 para o AF estudado foi de 10,78.

Espectros infravermelhos para AF (Figura 35) foram obtidos após sua liofilização, de soluções contendo 50 mg L^{-1} de AF a pH 3,5 e pH 5,5. Para a condição liofilizada, o pico 3391,69 cm^{-1} encontrado é característico do grupamento -OH (bandas entre 3400 e 3300 cm^{-1} alargada referem-se a ligação com H); 1721,53 cm^{-1} , referente a ao estiramento -COOH). O pico 1660 cm^{-1} esteve presente (estiramento de C=C aromático) e foi “mascarado” parcialmente pelo pico do grupamento -COOH resultando na formação de um “ombro suave”. Outros picos com menor estiramento, como 1550 cm^{-1} (grupamento

nitrogênio) e as bandas entre 1200 a 1000 cm^{-1} , representam, respectivamente, os grupamentos alcoólicos e polissacarídeos. No espectro infravermelho para solução de AF a pH 5,5 podem-se observar os picos 11597 e 1398 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupamento COO^- . Esses picos surgiram do deslocamento dos picos 1721 e 1221 cm^{-1} (estiramento de COOH) do espectro do AF liofilizado a pH 3,5.

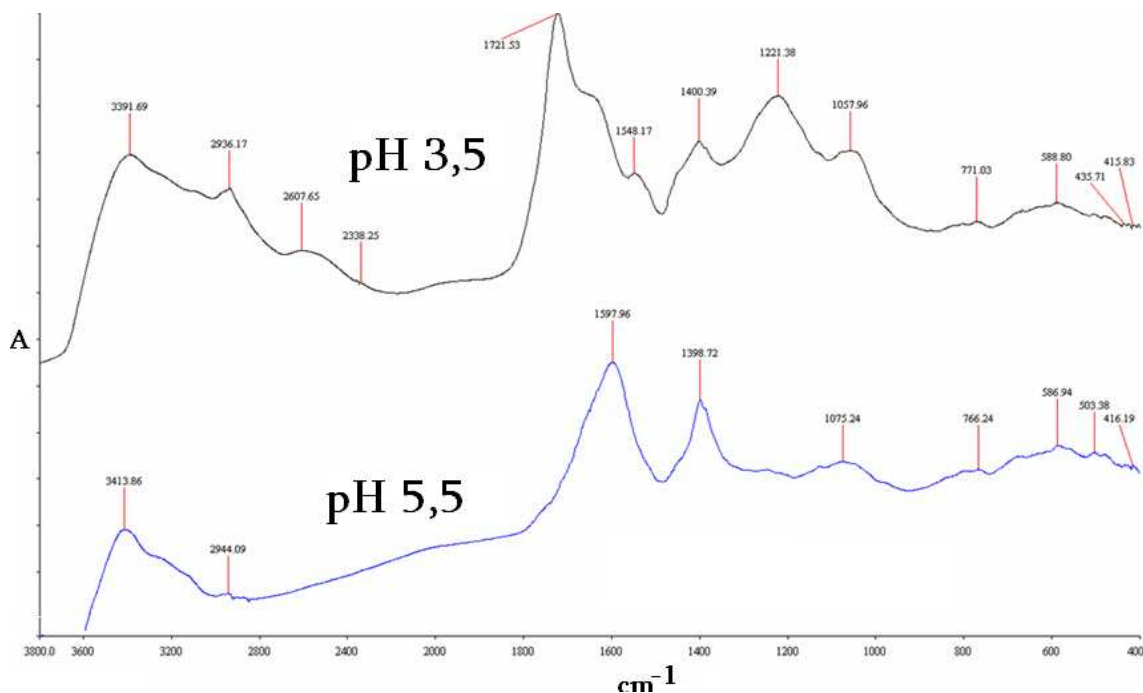


FIGURA 35. Espectros de infravermelho para o ácido fúlvico (AF) incubado com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e para solução de AF a 50 mg L^{-1} preparada em solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5

Dos resultados obtidos da caracterização do AF conclui-se que esse material é rico em grupamento $-\text{COOH}$, apresenta baixo peso molecular e grau de condensação e aromaticidade, contendo moléculas muito pequenas.

A acidez total e grupamentos carboxílicos foram determinados segundo SCHNITZER e GUPTA (1965). O conteúdo de hidroxila fenólica foi calculado por diferença entre acidez total e grupamento carboxílico. Para determinação da acidez total, $50 \mu\text{g}$ da fração de AF foi colocado em erlenmeyer adicionando-se 20 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Após eliminação de todo o ar, mediante corrente de N_2 , a amostra foi agitada por 24 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulado com uma solução padrão de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 8,4. Paralelamente, conduziu-se uma prova em branco. Para

determinação do grupo carboxílico pesou-se 0,050 g de AF em potes plásticos de 250 mL com tampa rosqueável. Em seguida adicionou-se 10 mL da solução $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ e 40 mL de água deionizada. Após agitação mecânica por 24 horas, a suspensão foi filtrada e uma alíquota de 10 mL foi titulada potenciométricamente com solução padrão $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH até pH 9,8. Paralelamente fez-se uma prova em branco. A acidez total e quantidade de grupo carboxílico foi determinada pela seguinte fórmula:

$$\text{Acidez total (meq g}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) * N_{\text{ácido}} * 20_{\text{mL extraente}}}{10_{\text{mL titulado}} * \text{peso da amostra (g)}}$$

8.2 Isotermas de adsorção de ácido fúlvico (AF)

Preparou-se uma solução de ácido fúlvico (AF) a 2000 mg L^{-1} , pesando-se $50\text{ }\mu\text{g}$ de AF em becker de 50 mL adicionando-se 15 mL de KCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$ e corrigindo-se o pH da suspensão para 5,5 sob agitação magnética. O pH foi ajustado utilizando-se KOH ou HCl e a solução foi agitada durante 24 horas. Ao final desse período, o valor de pH foi novamente conferido. Por fim, a solução foi transferida para balão de 25 mL com KCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5, até o completo volume do balão.

Inicialmente, preparou-se uma solução de 200 mg L^{-1} de AF em KCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5 a partir da solução contendo 2000 mg L^{-1} de AF. Posteriormente em 8 tubos plásticos, foram adicionadas as quantias líquidas de acordo com o Quadros 9 e 10 para os materiais empregados neste estudo.

QUADRO 9. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de ácido fúlvico (AF) sobre Hm e Gt sintéticas

	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH (mL)	AF 200 mg L ⁻¹ (mL)	AF 2000 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	5,00	-	-
15	5	4,25	0,75	-
25	5	3,75	1,25	-
35	5	3,25	1,75	-
45	5	2,75	2,25	-
60	5	2,00	3,00	-
80	5	1,00	4,00	-
100	5	4,50	-	0,50

QUADRO 10. Quantias utilizadas na isoterma de adsorção de ácido fúlvico (AF) sobre caulinita natural (KGa₂) e para as frações argilas extraídas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrofício (LVD)

AF (mg L ⁻¹)	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH 5,5 (mL)	AF 200 mg L ⁻¹ (mL)	AF 2000 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	5,00	-	-
15	5	4,25	0,75	-
20	5	4,00	1,00	-
25	5	3,75	1,25	-
50	5	2,50	2,50	-
100	5	4,50	-	0,50
150	5	4,25	-	0,75
200	5	4,00	-	1,00

Os tubos foram fechados, agitados em agitador de Wagner com movimentos verticais em 360° durante 24 horas e centrifugados a 3000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante obtido foi separado e filtrado (0,2 µm). As leituras para determinação da concentração de AF nos sobrenadantes não diluídos das amostras foram realizadas em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 465 nm.

8.3 Isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)

Para a construção das isotermas de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) foram realizadas as incubações de P e AF em conjunto nas suspensões de argilas, alterando-se a ordem de incubação. As doses de AF foram fixas e corresponderam à sua máxima capacidade de adsorção em cada material estudado, determinadas em ensaios prévios.

O preparo das suspensões de argila e das soluções de P e AF utilizadas para incubação podem ser observados nos itens 4.9 e 8.2, bem como os procedimentos para leitura da concentração de P e AF.

As alíquotas utilizadas para incubação de P e AF são apresentadas nos Quadros 11 e 12. Os tratamentos das amostras consistiram nas seguintes ordens de incubação: P+AF (P e AF incubados ao mesmo tempo); P-AF (incubação com P e posteriormente com AF); AF-P (incubação com AF e posteriormente com P). Cada intervalo de incubação durou 24 horas.

QUADRO 11. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) para Hm e Gt sintéticas e frações argilas dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrofício (LVD)

P (mg L ⁻¹)	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH 5,5 (mL)	AF 200 mg L ⁻¹ (mL)	P 100 mg L ⁻¹ (mL)	P 1000 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	2,50	2,50	-	-
2	5	2,30	2,50	0,20	-
5	5	2,00	2,50	0,50	-
10	5	1,50	2,50	1,00	-
20	5	0,50	2,50	2,00	-
30	5	2,20	2,50	-	0,30
40	5	2,10	2,50	-	0,40
50	5	2,00	2,50	-	0,50

QUADRO 12. Quantias utilizadas nas isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) para caulinita natural (KGa₂)

P (mg L ⁻¹)	Susp. argila (mL)	KCl 0,01 mol L ⁻¹ pH 5,5 (mL)	AF 200 mg L ⁻¹ (mL)	P 10 mg L ⁻¹ (mL)	P 100 mg L ⁻¹ (mL)
0	5	2,50	2,50	-	-
1	5	1,50	2,50	1,00	-
2	5	0,50	2,50	2,00	-
4	5	2,10	2,50	-	0,40
8	5	1,70	2,50	-	0,80
10	5	1,50	2,50	-	1,00
15	5	1,00	2,50	-	1,50
20	5	0,50	2,50	-	2,00

8.4 Espectroscopia de infravermelho dos sobrenadantes

Foram obtidos espectros infravermelhos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Nicolet Impact 410 D acoplado a um microcomputador contendo o aplicativo computacional SPECTRUM V 2.00 para interpretação das frequências as quais vibram as ligações interatômicas dos materiais. Pastilhas foram confeccionadas à uma pressão de 12 t cm^{-2} a vácuo por 15 minutos, contendo ao final 200 mg de uma mistura de KBr e dos resíduos obtidos a 40°C em estufa de circulação forçada, dos sobrenadantes provenientes da incubação das suspensões dos materiais de argila com fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As pastilhas foram introduzidas no interior do espectrofotômetro para as leituras e posterior interpretação das frequências de vibrações das ligações interatômicas nos materiais. A varredura para construção dos espectros das amostras foi realizada em um intervalo de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 Adsorção de ácido fúlvico (AF)

O modelo de Langmuir adequou-se às isotermas para adsorção de ácido fúlvico (AF) sobre os materiais de argila. Os coeficientes do modelo Langmuir para as isotermas podem ser observados no Quadro 13.

QUADRO 13. Adsorção máxima adsorção de ácido fúlvico (AF) (X_{\max} em $\mu\text{mol COO}^- \text{m}^{-2}$) e coeficiente K obtidos pelo modelo de Langmuir ajustados às isotermas de adsorção AF sobre fração argila dos Latossolos Vermelhos Distroférico (LVDF) e Distrofício (LVD), caulinita natural (KGa_2) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas

	X_{\max} ($\mu\text{mol COO}^- \text{m}^{-2}$)	K	R^2
LVDF	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$15,40 \cdot 10^4$	0,999
LVD	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$27,22 \cdot 10^4$	0,998
KGa_2	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$38,63 \cdot 10^4$	0,999
Hm	$4,39 \cdot 10^{-6}$	$10,83 \cdot 10^4$	0,999
Gt	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$286,15 \cdot 10^4$	0,999

9.2 Isotermas de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF)

O modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) foi adequado para a região de baixa concentração de P, contendo os quatro primeiros pontos das isotermas. Para tal região foram calculados os valores de máxima adsorção de P (P_{\max} em $\mu\text{mol m}^{-2}$) cujos valores podem ser observados no Quadro 14. Sob altas concentrações de P, o modelo Langmuir não se ajustou às isotermas, devido ao fato, que nessa condição, o P tenha promovido dispersão dos materiais e precipitações com Fe e Al em solução.

QUADRO 14. Máxima adsorção de P (P_{ax} em $\mu\text{mol m}^{-2}$) e coeficiente K calculados com base no modelo de Langmuir para a região de baixas concentrações de fósforo (P) para as isotermas de adsorção de P na presença de ácido fúlvico (AF) sobre frações argilosas dos Latossolos Vermelhos Distrófico (LVDf) e Distrófico (LVD), caulinita natural (KGa₂) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas

	X_{max} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	K	R^2
Ordem de aplicação: P			
LVDf	0,82	$40,69 \cdot 10^4$	0,999
LVD	0,96	$5,23 \cdot 10^4$	0,984
KGa ₂	0,63	$15,91 \cdot 10^4$	0,973
Hm	1,87	$6,68 \cdot 10^4$	0,971
Gt	2,04	$49,07 \cdot 10^4$	0,980
Ordem de aplicação: P-AF			
	X_{max} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	K	R^2
LVDf	0,73	$4,58 \cdot 10^4$	0,957
LVD	0,77	$0,32 \cdot 10^4$	0,952
KGa ₂	nd	nd	nd
Hm	1,41	$14,20 \cdot 10^4$	0,998
Gt	2,12	$52,41 \cdot 10^4$	0,997
Ordem de aplicação: P+AF			
	X_{max} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	K	R^2
LVDf	0,67	$7,43 \cdot 10^4$	0,986
LVD	0,52	$4,78 \cdot 10^4$	0,962
KGa ₂	0,39	$8,62 \cdot 10^4$	0,955
Hm	1,27	$7,87 \cdot 10^4$	0,981
Gt	1,99	$25,17 \cdot 10^4$	0,997
Ordem de aplicação: AF-P			
	X_{max} ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	K	R^2
LVDf	0,71	$2,80 \cdot 10^4$	0,924
LVD	0,52	$6,46 \cdot 10^4$	0,979
KGa ₂	0,38	$6,53 \cdot 10^4$	0,916
Hm	1,18	$2,83 \cdot 10^4$	0,926
Gt	1,63	$30,79 \cdot 10^4$	0,994

9.2.1 Baixas concentrações de fósforo (P) (quatro primeiros pontos das isoterma)

9.2.1.1 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm)

Durante a incubação do material da fração argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) com fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) observou-se, aumento da negatividade do potencial zeta e do tamanho de partículas (Quadro 15).

QUADRO 15. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita (Hm) sintética

Materiais	pH	nm	⁽⁴⁾ ζ (mV)	Fe	Al	Ca	⁽¹⁾ E ₄ /E ₆
				mgL ⁻¹			
LVD+KCl	5,64	759,5	-16,5	0,005	0,818	1,74	-
LVD+AF	5,99	1043,1	-24,75	0,726	2,274	1,38	6,59
10 mg P L ⁻¹							
LVD+P	5,71	1005,6	-19,50	0,135	1,140	1,62	-
LVD+P+AF	5,96	553,2	-28,75	0,845	2,400	1,42	9,83
LVD+P-AF	5,97	720,9	-25,75	0,965	2,673	1,37	9,29
LVD+AF-P	5,98	385,7	-42,75	1,431	3,831	1,33	9,50
40 mg P L ⁻¹							
LVD+P	5,70	631,9	-42,75	0,218	1,320	1,60	-
LVD+P+AF	5,85	727,3	-33,00	0,823	2,302	1,42	8,86
LVD+P-AF	5,86	757,2	-28,75	0,948	2,710	1,37	8,63
LVD+AF-P	-	730,0	-37,25	1,539	3,894	1,37	9,22
Hm+KCl	5,72	668,2	0,16	Nd	-	-	-
Hm+ ⁽³⁾ AF	6,46	461,1	-46,5	3,210	-	0,10	10,08
10 mg P L ⁻¹							
Hm+P	6,14	525,9	-32,00	0,044	-	-	-
Hm+P+AF	6,20	673,8	-44,50	2,345	-	0,15	10,88
Hm+P-AF	6,25	496,2	-40,25	2,730	-	0,40	10,36
Hm+AF-P	6,23	304,1	-45,25	3,560	-	0,25	10,20
40 mg P L ⁻¹							
Hm+P	5,76	603,2	-30,75	0,077	-	-	-
Hm+P+AF	6,00	495,3	-47,50	2,855	-	0,15	10,25
Hm+P-AF	5,85	533,8	-40,75	2,360	-	0,30	10,88
Hm+AF-P	5,94	357,9	-44,25	4,880	-	0,30	10,19

⁽¹⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF

⁽²⁾Solução de KCl a 0,01 mol L⁻¹

⁽³⁾Concentração de AF usada para incubação: 50 mg L⁻¹

⁽⁴⁾Potencial zeta

A adsorção de íons inorgânicos ou orgânicos à superfície faz com que seus ligantes oriente-se para solução (RANHEMAI et al., 2006), tornando o potencial zeta mais negativo e promovendo repulsão (dispersão) entre partículas (ANAMI, et al., 2008). Após ter havido repulsão entre partículas, mas ainda durante o período de incubação, e considerando o estabelecimento de um novo equilíbrio de cargas superficiais, podem ter sido formados microagregados, o que ocasionou aumento do tamanho de partículas.

Observou-se também com a incubação isolada de P e AF na fração argila LVD, aumento nas concentrações de Fe e de Al em solução, que podem ter sido ocasionados

pela dispersão de eventuais microagregados presentes inicialmente nessa fração argila, à medida que o potencial zeta se tornava mais negativo.

A incubação de hematita (Hm) com P e AF promoveu aumento da negatividade do potencial zeta e redução do tamanho de partículas (Quadro 15), devido à dispersão entre partículas (ANAMI, et al., 2008). Como descrito anteriormente para fração argila de LVD, o aumento da concentração de Fe e de Al em solução para Hm pode estar ligado a dispersão de microagregados.

Outros fatos que podem estar relacionados ao aumento das concentrações de Fe e de Al em solução após incubação com P e AF das frações argila de LVD e Hm é a dissolução de beiradas das partículas, favorecida pela formação de complexos com o ácido fúlvico e/ou pela precipitação de Fe e Al liberados com fosfato em solução (Figura 36).

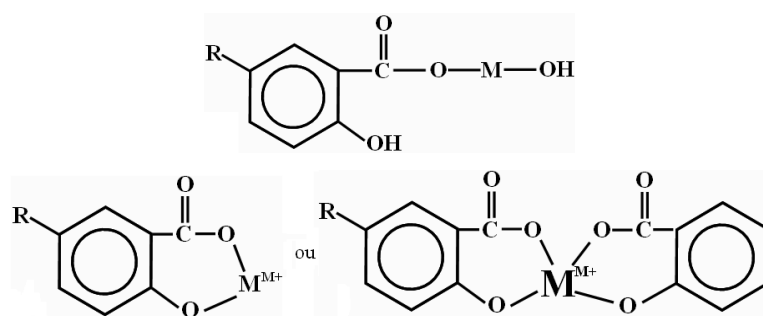


FIGURA 36. Complexo organometálico acima e quelatos abaixo. M: metal. Adaptado de MENDONÇA (2001)

MALENGREAU e SPOSITO (1997) constataram, em amostras de dois solos caulíníficos brasileiros, que acima de pH 4,0 (valor de pH superior ao ponto de carga zero - PCZ dos materiais por eles avaliados) os valores determinados de Fe e de Al foram provenientes não somente da dissolução ácida do material, como postulada por SCHWERTMANN (1991), mas como também, de partículas remanescentes em suspensão mesmo após centrifugação e filtração do sobrenadante.

É possível, no presente estudo, que Fe e Al constituintes de partículas coloidais dispersas tenham sido atomizados pelo aparelho de absorção atômica no momento da determinação de Fe e de Al no sobrenadante centrifugado e filtrado, superestimando seus valores considerados como estando em solução. A presença de precipitados de fosfato ou complexos organometálicos e quelatos também pode ter ocorrido, uma vez que a dispersão durante a etapa de agitação das suspensões pode provocar liberação de

Fe e de Al. Partículas coloidais da fração argila do LVD e Hm ocorreram nos sobrenadantes após as primeiras horas de incubação desses materiais, como observado por MALENGREAU e SPOSITO (1997), devido o valor de pH da solução (5,5) estar acima do valor de pH no ponto de carga zero (PCZ = 4,1), e devido à adsorção de íons inorgânicos ou orgânicos à superfície (Figura 37), que faz com que um ou mais de seus ligantes oriente-se para solução (RANHEMAI et al., 2006), tornando o potencial zeta mais negativo e promovendo repulsão entre partículas (ANAMI, et al., 2008).

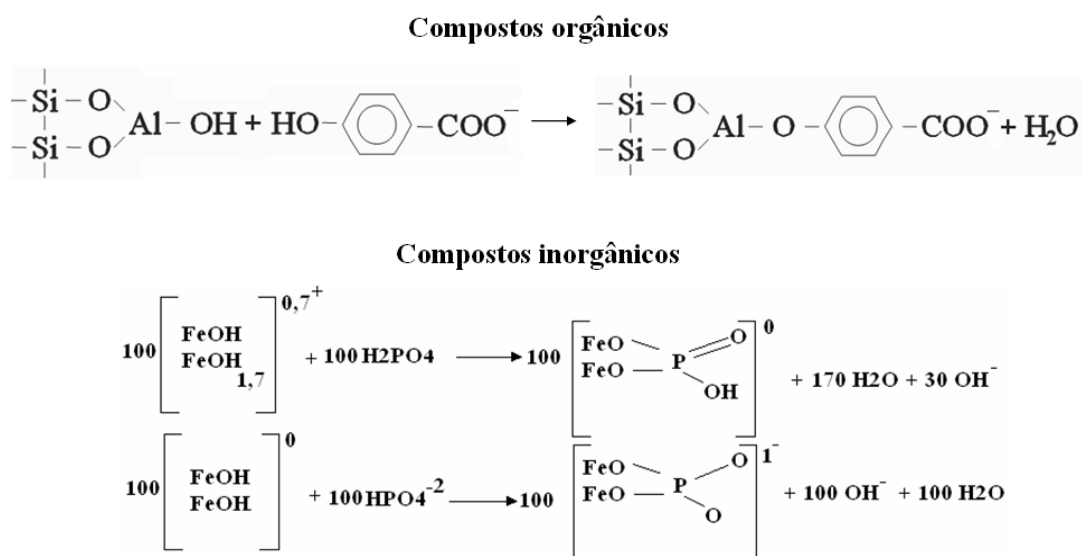


Figura 37. Adsorção de íons orgânicos e inorgânicos à superfície mineral

MENDONÇA et al. (2005) constataram que os ácidos orgânicos foram capazes de dissolver minerais do solo e liberar Fe para a solução. A dissolução da fração argila do LVD e Hm pelo AF não ocorreu somente pela dispersão dos materiais, mas também pela protonação da superfície mineral (GABORIAUD e EHRHARDT, 2003) promovida pelo ácido orgânico (SPOSITO, 1989), seguido de liberação de Fe^{3+} , como esquematizado na Figura 38.

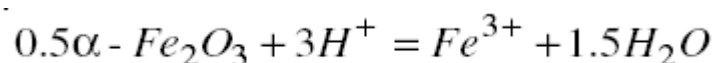


Figura 38. Reação de dissolução ácida de um óxido de ferro. SAMSON e EGGLESTON, (2002)

Segundo SCHWERTMANN (1991), a dissolução de óxidos de Fe realiza-se por protonação (dissolução ácida), complexação ou, mais importante para ambiente pedogênico, pela redução. Em relação à dissolução ácida, essa é dependente da ação e depotronação em superfície dos grupamentos OH distribuídos na superfície mineral, que por sua vez, dependem para tal estado, do valor de pH e força iônica da solução (STUMM, 1992), bem como do tipo de ligação em coordenação dos grupamentos protonados com o metal na superfície do mineral (RAKOVAN et al., 1999).

Para a dissolução ácida dos óxidos, estão envolvidas etapas que iniciam com a formação de complexos nos sítios superficiais, passando pelo enfraquecimento das ligações Fe-O que culmina na liberação de Fe para solução (INDA JUNIOR et al., 2005). Um entendimento mais aprofundado para o processo de dissolução dos óxidos foi dado por SAMSON e EGGLESTON (2002), enfatizando os grupamentos OH, quanto ao tipo de coordenação de ligação desses grupamentos com os metais na superfície dos minerais e o excesso de Fe e Al localizados em sítios de troca ativos. Esses pesquisadores observaram que o início da dissolução dos óxidos de Fe não dependeu do deslocamento de moléculas de água para solução, mas sim, da primeira constante de dissolução das primeiras hidrólises, revelando a influência das condições iniciais de pH sobre a imediata taxa de dissolução e da importância dos grupamentos OH⁻ que recobrem a superfície desses minerais formando sítios de troca ativos.

Na Figura 39 pode-se observar uma proposta de modelo das estruturas das partículas para a fração argila do LVD e Hm após a incubação P em altas concentrações e AF em diferentes ordens de incubação.

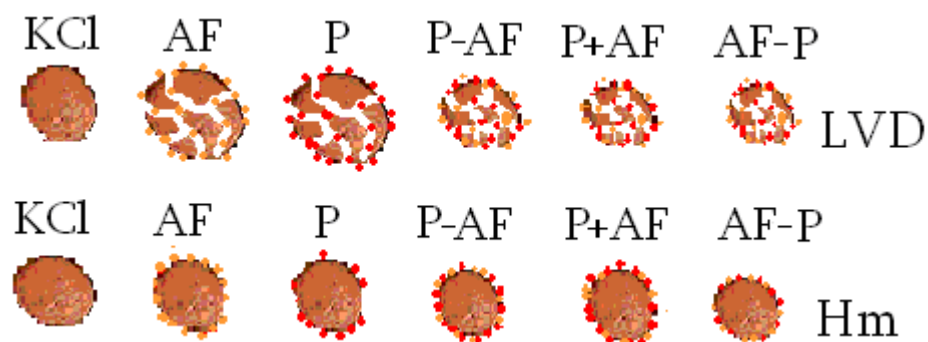


FIGURA 39. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente

AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

As ordens de incubação com P e AF nas frações argilas LVD e Hm influenciaram a máxima adsorção de P (P_{max}). Esse fato pode ser observado graficamente nas Figuras 40 e 41. ANDRADE et al. (2003) observaram redução da adsorção do P quando o elemento foi incubado em diferentes ordens com os ácidos cítrico, oxálico, salicílico e húmico. As menores P_{max} sobre a fração argila do LVD e Hm foram observadas para ordem de incubação AF-P. Em diversos trabalhos, os autores LOPEZ HERNANDEZ et al. (1986), MORELLI e BORTOLUZZI (1992), VIOLANTE e GIANFREDA (1993) e ANDRADE et al. (2003) relatam, que a incubação do P posterior a de ácidos orgânicos acarreta, redução da adsorção de P.

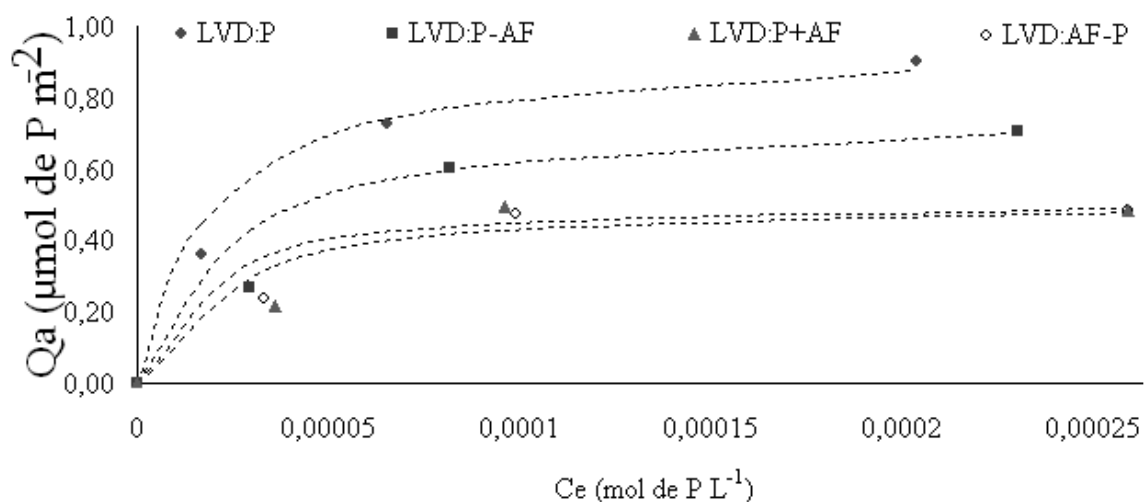


FIGURA 40. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma

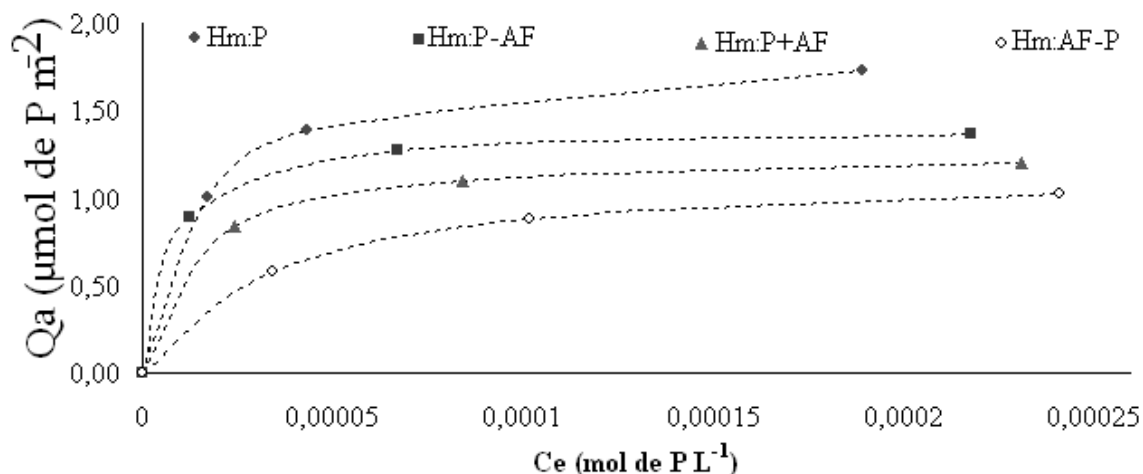


FIGURA 41. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre hematita (Hm) sintética na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma

Ao término da incubação do P em baixa concentração na fração argila do LVD na ordem de incubação P-AF, as partículas tinham tamanho maior do que a incubação em KCl (Quadro 15). A presença de AF em solução incubado posteriormente promoveu dispersão do material devido a repulsão entre partículas (ANAMI, et al., 2008), reduzindo seu tamanho (Quadro) e aumentando a negatividade do potencial zeta. Tais fatos deve-se à adsorção de íons orgânicos à superfície que faz com que seus ligantes oriente-se para solução (RANHEMAI et al., 2006). A dispersão de partículas ocasionada pelo AF promove liberação de Fe e de Al para solução, os quais podem formar precipitados e/ou complexos organometálicos e permanecer em solução, mesmo após centrifugação da suspensão e filtragem do sobrenadante (MALENGREAU e SPOSITO, 1997). Assim, essas partículas dispersas podem ter sido atomizadas pelo aparelho de absorção atômica no momento da determinação de Fe e de Al no sobrenadante, aumentando e superestimando seus valores considerados como estando em solução. É importante realçar, que a dissolução da fração argila de LVD, embora em menor proporção, também ocorre pela ação solubilizadora do AF, devido a protonação da superfície mineral (GABORIAUD e EHRHARDT, 2003) promovida pelo ácido orgânico (SPOSITO, 1989), seguido de liberação de Fe^{3+} .

Ao término da incubação do AF sobre a fração argila do LVD e Hm na ordem de incubação AF-P, as partículas tinham tamanho maior do que a incubação em KCl (Quadro 15). A incubação de P posteriormente promoveu redução do tamanho de partículas devido sua adsorção à superfície mineral, orientando seus ligantes com cargas

negativas para a solução do solo e, aumentando assim, a negatividade do potencial zeta. Isso promoveu a dispersão entre partículas (repulsão por cargas negativas) com liberação de Fe e de Al em solução, que por sua vez podem ter formado precipitados com fosfatos. A capacidade do AF em adsorver-se à superfície da fração argila do LVD e Hm e suportar a competição do fosfato quanto ao seu deslocamento do sítio adsorptivos pode explicar a proximidade dos valores de P_{\max} determinados nas ordens de incubação P-AF e AF-P.

O tamanho de partículas da fração argila LVD para ordem de incubação P+AF foi intermediário aos obtidos nas ordens P-AF e AF-P (Quadro 15). Sobre Hm, a ordem de incubação P-AF reduziu o tamanho das partículas em comparação ao P incubado isoladamente em baixas concentrações (Quadro 15), porém, observou-se que o P protegeu as partícula da ação solubilizadora e dispersiva do AF.

9.2.1.2 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) e caulinita natural (Kga₂)

Observou-se aumento das concentrações de Fe e de Al (Quadro 16) em solução para incubação isolada de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF) na fração argila do Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) e na caulinita natural (Kga₂). A dissolução desses minerais, portanto, ocorreu e deu-se pelos mesmos motivos descritos para as frações argila do LVD e Hm sintética (ver item 9.12.1.1) mas, as alterações no tamanho das partículas e no potencial zeta foram pouco expressivos.

QUADRO 16. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de argila do Latossolo Vermelho Distroférrico (LVDF) e caulinita natural (KGA₂)

Materiais	pH	nm	⁽⁴⁾ ζ (mV)	Fe	Al	Ca	⁽¹⁾ E ₄ /E ₆
				mgL ⁻¹			
LVDF+ ⁽²⁾ KCl	5,86	638,6	-13,50	0,00	0,655	1,79	-
LVDF+ ⁽³⁾ AF	6,00	594,9	-30,25	0,399	1,418	1,38	9,79
10 mg P L ⁻¹							
LVDF+P	5,96	624,2	-14,25	0,006	0,519	1,64	-
LVDF+P+AF	6,06	524,3	-25,50	0,597	1,543	1,33	11,75
LVDF+P-AF	6,15	672,3	-30,75	0,525	1,469	nd	12,25
LVDF+AF-P	6,12	550,4	-49,75	1,077	2,099	1,35	9,50
40 mg P L ⁻¹							
LVDF+P	6,03	614,0	-22,00	0,018	0,424	1,64	-
LVDF+P+AF	5,88	720,6	-20,00	0,360	1,331	nd	10,75
LVDF+P-AF	5,97	668,6	-29,50	0,431	1,214	0,42	12,25
LVDF+AF-P	5,94	791,0	-34,75	1,048	2,186	1,44	7,38
KGA ₂ +KCl	5,24	898,1	-31,25	0,094	1,398	nd	-
KGA ₂ +AF	5,85	1167,1	-53,50	0,107	1,617	0,27	11,00
4 mg P L ⁻¹							
KGA ₂ +P	5,72	901,9	-40,00	0,061	1,540	0,34	-
KGA ₂ +P+AF	5,95	869,8	-44,50	0,083	1,851	0,29	6,29
KGA ₂ +P-AF	5,98	770,0	-40,75	0,105	1,989	0,32	19,50
KGA ₂ +AF-P	5,15	915,7	-37,00	0,107	2,283	0,30	12,00
10 mg P L ⁻¹							
KGA ₂ +P	5,39	577,6	-38,75	0,091	1,493	0,35	-
KGA ₂ +P+AF	5,84	906,7	-55,75	0,077	1,799	0,23	19,50
KGA ₂ +P-AF	5,93	832,8	-39,00	0,094	1,911	0,46	11,00
KGA ₂ +AF-P	5,93	646,9	-42,25	0,082	2,153	0,39	7,60

⁽¹⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF

⁽²⁾Solução de KCl a 0,01 mol L⁻¹

⁽³⁾Concentração de AF usada para incubação: 50 mg L⁻¹

⁽⁴⁾Zeta pontencial

A Figura 42 contém as propostas das estruturas das partículas de argila do LVDF e da KGA₂ após a incubação P em baixa concentração e AF, em diferentes ordens de incubação.

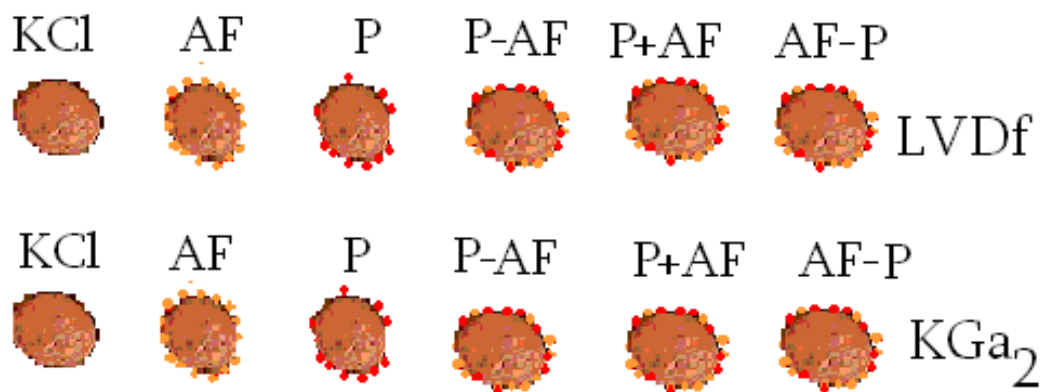


FIGURA 42. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF) e caulinita natural pouco cristalina (KGA₂) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

A redução da adsorção de P sobre as frações argilas LVDF e KGA₂ não dependeu da ordem de incubação de P e AF, mas sim, da presença do AF (Figuras 43 e 44). A redução da adsorção de P dependendo da sua ordem de incubação com outras substâncias orgânicas foi constatada nos trabalhos de LOPEZ HERNANDEZ et al. (1986), MORELLI e BORTOLUZZI (1992), VIOLANTE e GIANFREDA (1993) e ANDRADE et al. (2003).

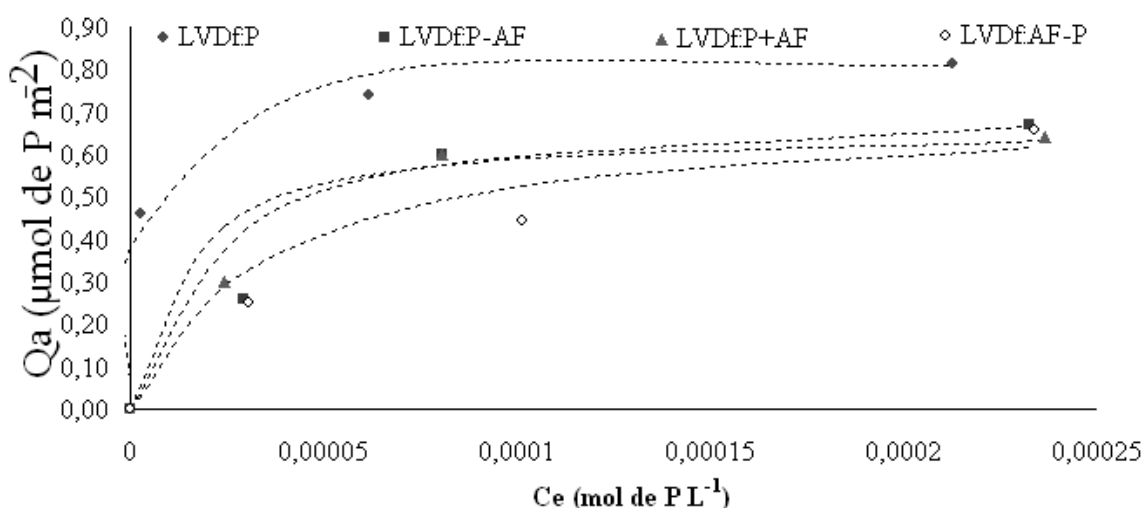


FIGURA 43. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma

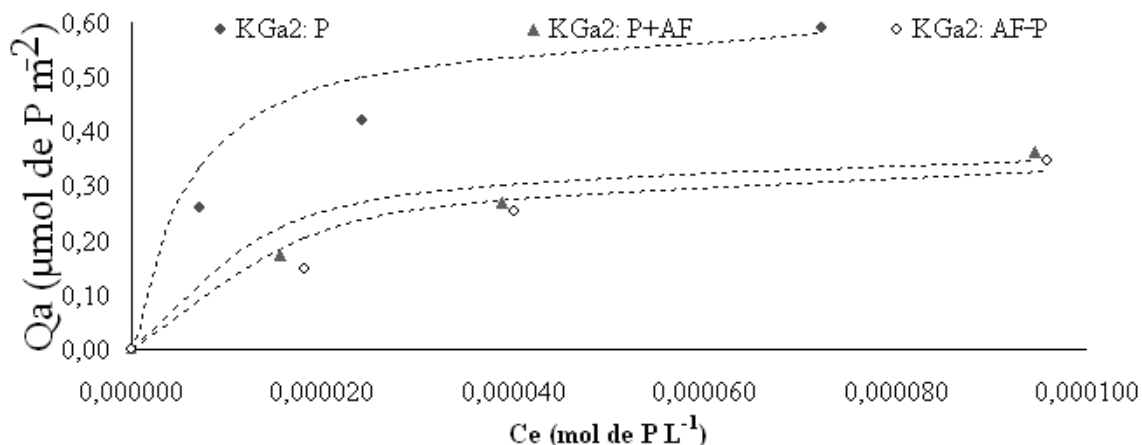


FIGURA 44. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGa₂) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma

9.2.1.3 Goethita sintética (Gt)

Foi observado na incubação isolada de fósforo (P) em baixa concentração e ácido fúlvico (AF) para goethita sintética (Gt), aumentos da concentração Fe em solução (Quadro 17) por motivos descritos para as frações argila do LVD e Hm sintética (ver item 9.2.1.1).

QUADRO 17. Concentração de ferro, alumínio e cálcio em solução, após incubação de fósforo (P) em duas concentrações e ácido fúlvico (AF), variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P-AF), primeiro AF (AF-P) e aplicação conjunta (P+AF), nas suspensões de goethita (Gt) sintética

Materiais	pH	nm	⁽⁴⁾ ζ (mV)	Fe	Al	Ca	⁽¹⁾ E ₄ /E ₆
				mgL ⁻¹			
10 mg P L ⁻¹							
Gt+KCl	5,21	1519,20	30,50	0,007	-	-	-
Gt+ ⁽³⁾ AF	6,22	723,5	-35,75	0,409	-	0,25	8,23
10 mg P L ⁻¹							
Gt+P	5,24	689,5	-25,00	0,483	-	-	-
Gt+P+AF	6,49	632,7	-41,25	0,788	-	0,05	8,40
Gt+P-AF	6,44	840,3	-42,50	1,509	-	0,15	11,33
Gt+AF-P	6,45	857,5	-39,75	1,079	-	0,20	13,00
40 mg P L ⁻¹							
Gt+P	6,07	792,3	-45,50	0,563	-	-	-
Gt+P+AF	6,00	806,5	-40,50	0,905	-	0,05	10,80
Gt+P-AF	5,83	717,7	-44,25	1,693	-	0,05	10,43
Gt+AF-P	5,84	739,5	-39,25	1,511	-	0,00	10,40

⁽¹⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF; ⁽²⁾Solução de KCl a 0,01 mol L⁻¹; ⁽³⁾Concentração de AF usada para incubação: 50 mg L⁻¹; ⁽⁴⁾Potencial zeta

Na Figura 45 pode-se observar propostas de modelo das estruturas das partículas de argila para Gt após a incubação com P em altas concentrações e AF.

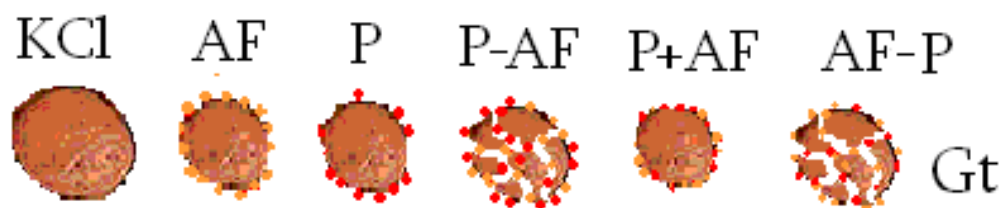


FIGURA 45. Proposta de modelo de estrutura das partículas goethita (Gt) após a incubação de fósforo (P) em baixas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

Houve redução da P_{\max} apenas quando AF foi incubado antes do P, como nos trabalhos de LOPEZ HERNANDEZ, et al. (1986), MORELLI e BORTOLUZZI (1992), VIOLANTE e GIANFREDA (1993) e ANDRADE et al. (2003), devido esse ter ocupado um maior número de sítios de adsorção no período avaliado. Tal fato ressalta a grande afinidade da superfície da Gt em adsorver P.

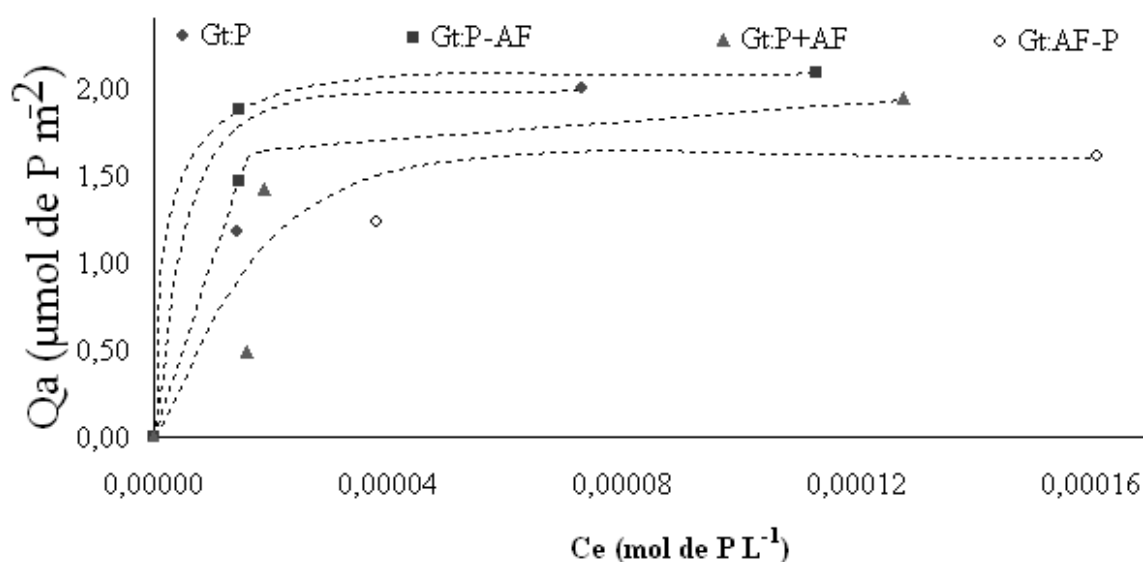


FIGURA 46. Modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre goethita sintética (Gt) na presença de ácido fúlvico para os quatro primeiros pontos da isoterma

Visto a maior afinidade do P em relação ao AF em adsorver-se à superfície da Gt e reduzir o tamanho de partículas, o tamanho de partículas foi semelhante aquele

observado para incubação isolada de P em baixa concentração para ordem P+AF (Quadro 17). Quando o AF foi incubado após o P, embora tenha sido capaz de solubilizar e reduzir o tamanho das partículas de Gt, esse deslocou algum P para solução e atuou como ligante entre partículas, aumentando pouco o valor dessa característica para ordem P-AF

Para ordem de incubação AF-P houve redução do tamanho de partículas nas primeiras 24 horas. Mas durante a incubação do P, que seguiu por mais 24 horas, esse deslocou algum AF e atuou como ligante entre partículas aumentando seu tamanho (Quadro 17).

9.2.2 Altas concentrações de fósforo (P) (quatro últimos pontos das isoterma)

9.2.2.1 Frações argilas do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm)

Durante o processo de incubação isolada de fósforo (P) em alta concentração para a fração argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) foram observados, aumento nas concentrações de Fe e de Al em solução, bem como negatividade do potencial zeta e redução do tamanho de partículas (Quadro 15). Tal acontecimento deve-se à adsorção de íons inorgânicos à superfície mineral, fazendo com que seus ligantes orientem-se para solução (RANHEMAI et al., 2006), tornando o potencial zeta mais negativo e promovendo repulsão (dispersão) entre partículas (ANAMI, et al., 2008). A dispersão, além de reduzir o tamanho de partículas, promoveu liberação de Fe e de Al para solução, provenientes de microagregados inicialmente existente no material e da dissolução de beiradas, favorecida pela formação de precipitados de Fe e Al liberados com fosfato em solução. Mesmo após centrifugação e filtração do sobrenadante, esses precipitados podem permanecer em solução, como observado por MALENGREAU e SPOSITO (1997), e constatados nas análises de infravermelho dos sobrenadantes e, assim, serem atomizados pelo aparelho de absorção atômica no momento da determinação de Fe e de Al, superestimando seus valores considerados como estando em solução.

Para incubação isolada de AF na fração argila do LVD, foi observado comportamento semelhante à incubação de P em alta concentração. No entanto, houve aumento do tamanho de partículas, justificado pela formação de microagregados formados após ter havido repulsão entre partículas (ver item 9.2.1.1).

Para hematita sintética (Hm), a incubação isolada de P em altas concentrações e AF promoveu aumento nas concentrações de Fe e de Al em solução, bem como negatividade do potencial zeta e redução do tamanho de partículas (Quadro 15). Os mecanismos responsáveis pela dissolução da Hm podem ter sido os mesmos descritos na incubação isolada de Hm com P em baixa concentração e AF.

A Figura 47 contém uma proposta da estrutura das partículas de argila para LVD e Hm após incubação com P em altas concentrações e AF.

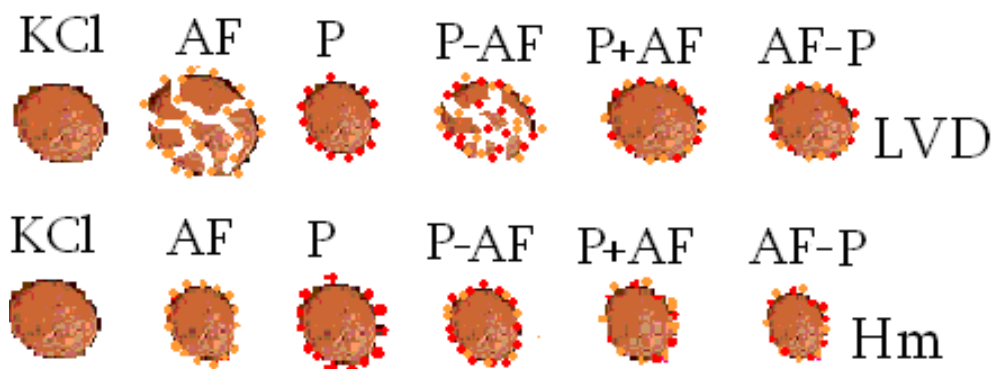


FIGURA 47. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) e hematita sintética (Hm) após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

Constatou-se, observando-se os valores de tamanho de partícula no Quadro, que o AF incubado nas diferentes ordens com P protegeu as partículas de argila do LVD do efeito dispersivo causado pelo P, atuando, por meio de seus grupamentos COO^- , provavelmente, como ponte de ligação entre partículas dispersas.

A adsorção de P incubado em altas concentrações na fração argila do LVD dependeu da sua ordem de incubação com o AF (Figura 48). ANDRADE et al. (2003) observaram, redução da adsorção do P quando incubado em diferentes ordens com os ácidos cítrico, oxálico, salicílico e húmico. O menor valor de P adsorvido foi observado para ordem de incubação AF-P devido esse ter ocupado um maior número de sítios de

adsorção no período avaliado (LOPEZ HERNANDEZ et al., 1986; MORELLI e BORTOLUZZI, 1992; VIOLANTE e GIANFREDA, 1993; ANDRADE et al., 2003).

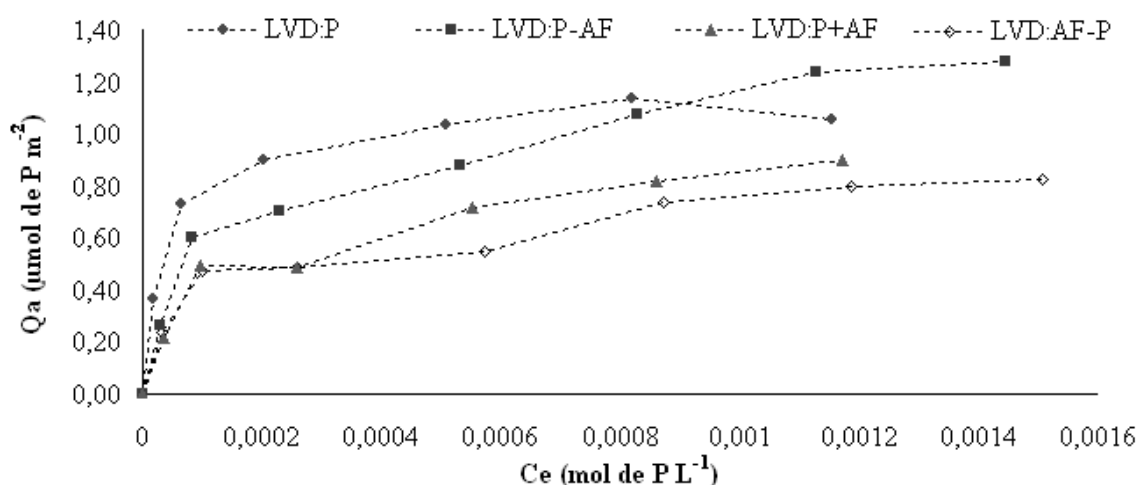


FIGURA 48. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distrófico (LVD) na presença de ácido fúlvico

Foi observado para fração argila do LVD um efeito de tempo total de incubação, havendo maior valor de P adsorvido para ordem de incubação P/AF (48 horas) quando comparado a incubação isolada de P (24 horas). O P incubado primeiro ao AF e que não foi adsorvido nas primeiras 24 horas permaneceu na solução, e pode ter sido adsorvido posteriormente, devido sua capacidade de deslocar AF em solução ou formar precipitados com Fe e Al.

Para Hm, foi observado, que a adsorção de P dependeu de sua ordem de incubação com o AF (Figura 49). A ordem de incubação P/AF, devido ao maior tempo total de incubação, proporcionou valor de P adsorvido próximo ao observado para P incubado isoladamente em alta concentração. O P incubado primeiro ao AF pode ter sido adsorvido posteriormente, devido sua capacidade de deslocar AF em solução ou formar precipitados com Fe e Al.

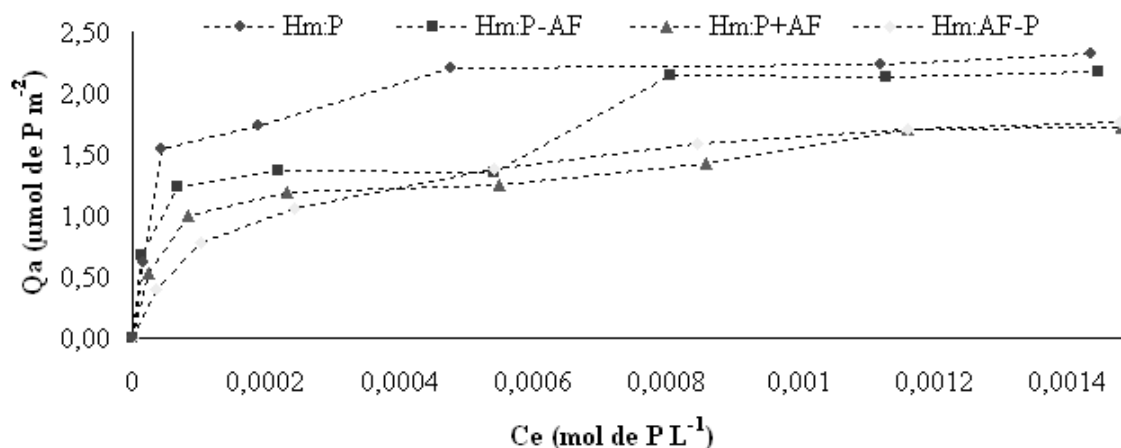


FIGURA 49. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre hematita sintética (Hm) na presença de ácido fúlvico

Embora os valores de potencial zeta tenham sido diferentes entre as ordens de incubação P-AF e AF/P os valores de P adsorvido foram próximos. Provavelmente, a incubação primeiramente com AF tornou o potencial zeta mais negativo e dispersou o material (RANHEMAI et al. 2006 e ANAMI, et al. 2008). Com a dispersão, houve liberação de Fe para solução o qual foi precipitado com fosfato, aumentando o valor de P adsorvido.

9.2.2.2 Fração argila caulinita natural (KGA₂)

Durante a incubação isolada de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF) na caulinita natural (KGA₂) observou-se, pequeno aumento da concentração de Al em solução (Quadro 16), com aumento da negatividade do potencial zeta. A dissolução desses minerais e o aumento da negatividade do potencial zeta, portanto, ocorreu e deu-se pelos mesmos motivos descritos para as frações argila do LVD e Hm sintética, (ver item 9.2.1.1).

O P incubado na KGA₂ aumentou a negatividade do potencial zeta das partículas. Isso promoveu a dispersão das partículas de KGA₂s, com redução do seu tamanho. O AF aumentou o tamanho das partículas atuando como ponte de ligação. Na Figura 50 pode ser observado uma proposta de modelo das estruturas das partículas de argila para KGA₂ após ser incubada com P em altas concentrações e AF, em diferentes ordens de incubação.



FIGURA 50. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de KGa_2 após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

Pode-se observar que o AF em diferentes ordens de incubação influenciou a adsorção de P nas regiões das isotermas com altas concentrações de P (Figura 51). Para ordem de incubação P-AF o tamanho das partículas foi maior do que aquele observado para P incubado isoladamente em altas concentrações. É provável, que o AF incubado posteriormente tenha deslocado algum P dos sítios de adsorção e, assim, atuou como ponte de ligação entre partículas minerais dispersas pela incubação inicial de P.

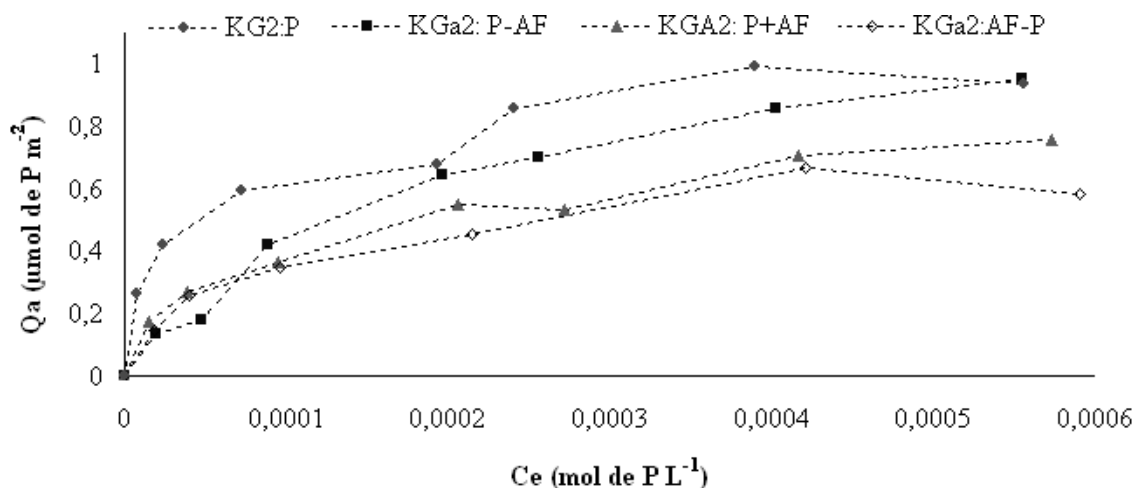


FIGURA 51. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre caulinita natural (KGa_2) na presença de ácido fúlvico

Na ordem de incubação P+AF o AF não permitiu dispersão da KGa_2 ocasionado pelo P. O maior tempo total de incubação para ordem AF-P e a capacidade do P em dispersar KGa_2 proporcionou menores valores de tamanho de partículas em comparação a ordem de incubação P+AF, no entanto, tal valor foi maior do que aquele observado

para incubação isolada de P em altas concentrações, evidenciando a capacidade do AF em proteger as partículas de KGa_2 da ação dispersante do P.

9.2.2.3 Fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF)

Observaram-se aumentos nas concentrações de Fe e de Al em solução, dispersão do material e potencial zeta mais negativo devido à adsorção do ácido fúlvico (AF) incubado isoladamente na fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF). Para fósforo (P) incubado isoladamente nessa fração observou-se, pouca liberação de Fe para solução e redução da concentração de Al, provavelmente, pela sua precipitação com P. Na Figura 52 pode ser observado uma proposta de modelo das estruturas das partículas de argila para LVDF após as incubações isoladas de P em altas concentrações e AF.

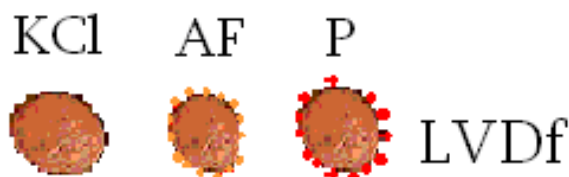


FIGURA 52. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de LVDF após as incubações isoladas de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF)

Não houve influência das ordens de incubação de P e AF sobre a adsorção de P a fração argila LVDF. Na Figura 53 pode-se observar a proximidade dos valores de P adsorvido e incubado em alta concentração entre as diferentes ordens de incubação.

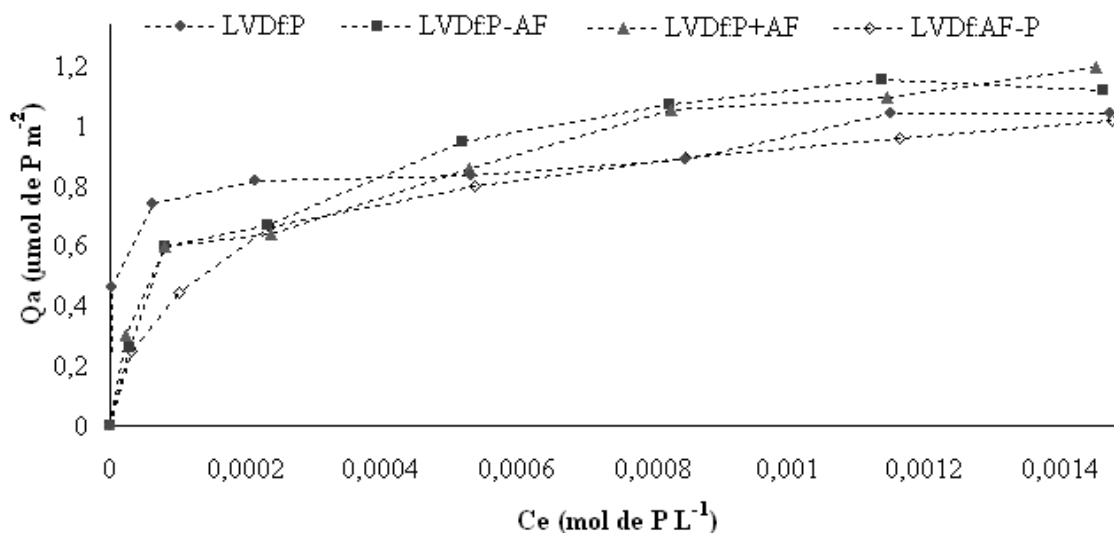


FIGURA 53. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre fração argila de Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF) na presença de ácido fúlvico

9.2.2.4 Fração argila goethita sintética (Gt)

O fósforo (P) incubado isolado e em alta concentração foi capaz de dispersar a goethita (Gt) e tornar seu potencial zeta mais negativo. Isso ocasionou aumento da concentração de Fe em solução (ver item 9.2.1.1), quando comparado aos mesmos efeitos ocasionados pela incubação isolada de ácido fúlvico (AF). Na Figura 54 pode-se observar o esquema das estruturas das partículas de argila para Gt após a incubação P em altas concentrações e AF em diferentes ordens de incubação.



FIGURA 54. Proposta de modelo da estrutura das partículas de argila de Gt após a incubação de fósforo (P) em altas concentrações e ácido fúlvico (AF). Para as ordens de incubação têm-se: primeiro P e posteriormente AF (P-AF), P juntamente com AF (P+AF) e AF primeiro e posteriormente P (AF-P)

Na região de altas concentrações de P das isotermas na presença de AF, a adsorção de P na Gt foi influenciada pela sua ordem de incubação com AF (Figura 55).

No entanto, verificou-se que pequena diferença dos valores de P adsorvido por Gt entre todas as ordens de incubação de P e AF. Isso ocorreu possivelmente por haver um elevado grau de afinidade da superfície de Gt em adsorver P e AF.

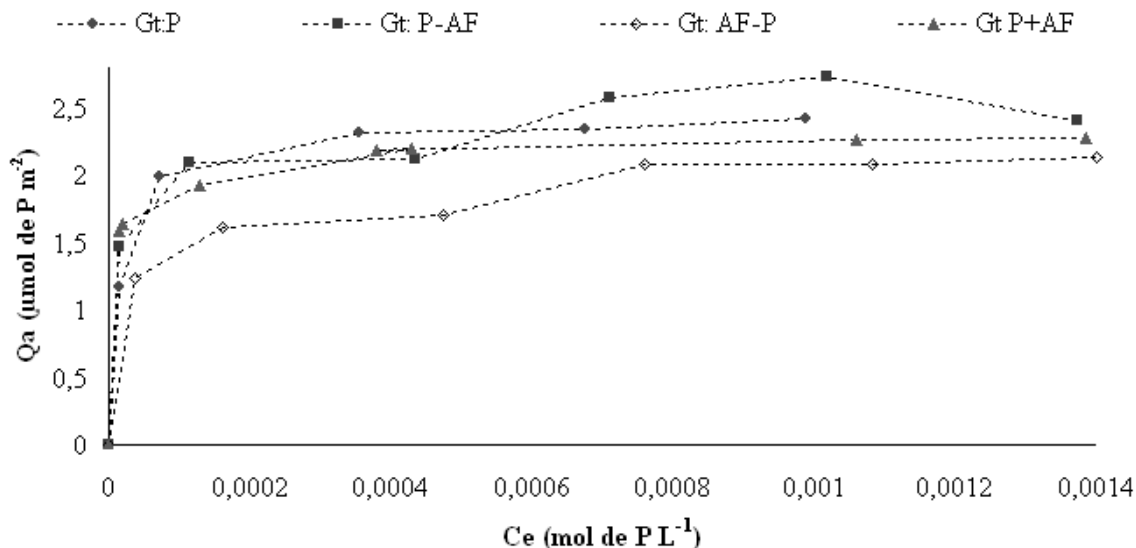


FIGURA 55. Isotermas de adsorção de fósforo (P) sobre goethita sintética (Gt) na presença de ácido fúlvico

O P incubado antes do AF que não foi adsorvido nas primeiras 24 horas permaneceu na solução, podendo ter se adsorvido posteriormente nas 24 horas de incubação do AF (incubação total de 48 horas) em sítios livres, ou deslocando AF adsorvido. Houve pouca dispersão das partículas da Gt, o que pode ter ocasionado aumento da área superficial do material e promovido maior adsorção de P do que quando o P foi incubado isolado em alta concentração.

9.3 Espectros infravermelhos das argilas contendo fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) incubados

A incubação dos materiais com fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) não alteraram os espectros de infravermelho. É possível que a elevada concentração dos materiais de argila nas pastilhas tenha dificultado o diagnóstico dos picos relacionados a P e AF. Nos espectros infravermelhos provenientes dos sobrenadantes dos materiais, após incubação

com P e AF, centrifugação e filtração, devido a menor concentração de partículas foram obtidas respostas da adsorção de P e AF.

9.3.1 Espectros infravermelhos dos sobrenadantes

No espectro de infravermelho referente ao sobrenadante extraído da suspensão de KGa_2 e Hm incubadas com AF (Figuras 56 e 57), o pico próximo a banda 1600 cm^{-1} é um estiramento ocasionado pelo grupamento COO^- dissociado em solução a pH 5,5, ou devido ao estiramento próximo as bandas 1600 e 1700 cm^{-1} , os quais referem-se a ligação formada entre COO^- e um metal (Me-OH) em partículas muito pequenas presente no sobrenadante. Esse pico pode ser observado para as demais ordens de incubação envolvendo AF (Figuras 58 e 59).

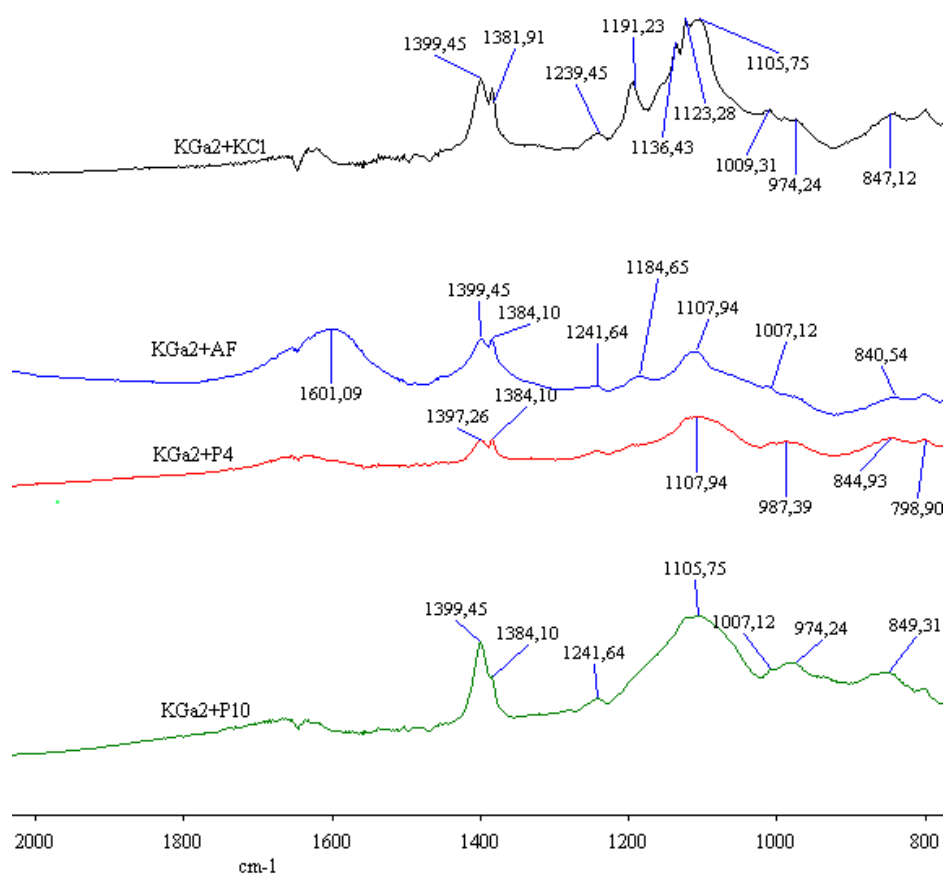


FIGURA 56. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de caulinita natural incubada com $\text{KCl } 0,01\text{ mol L}^{-1}$ (KGa_2+KCl) ácido fúlvico a 50 mg L^{-1} (KGa_2+AF), fósforo a 10 e 4 mg L^{-1} ($\text{KGa}_2+\text{P10}$ e $\text{KGa}_2+\text{P4}$ respectivamente) e fósforo a 10 e 4 mg L^{-1} . pH de incubação 5,5

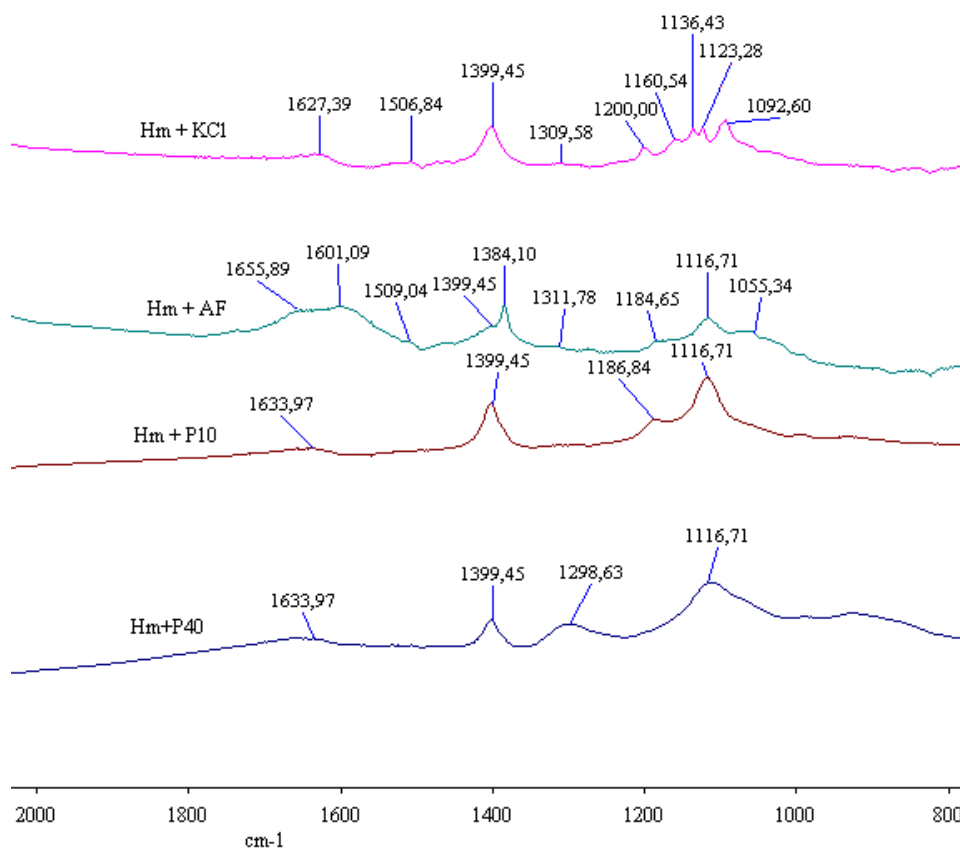


FIGURA 57. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de hematita sintética incubada com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Hm+KCl), ácido fúlvico a 50 mg L^{-1} (Hm+AF), fósforo a 40 e 10 mg L^{-1} (Hm+P40 e Hm+P10 respectivamente) e fósforo a 40 e 10 mg L^{-1} junto com ácido fúlvico a 50 mg L^{-1} (Hm+P40-AF e Hm+P10-AF respectivamente). pH de incubação 5,5

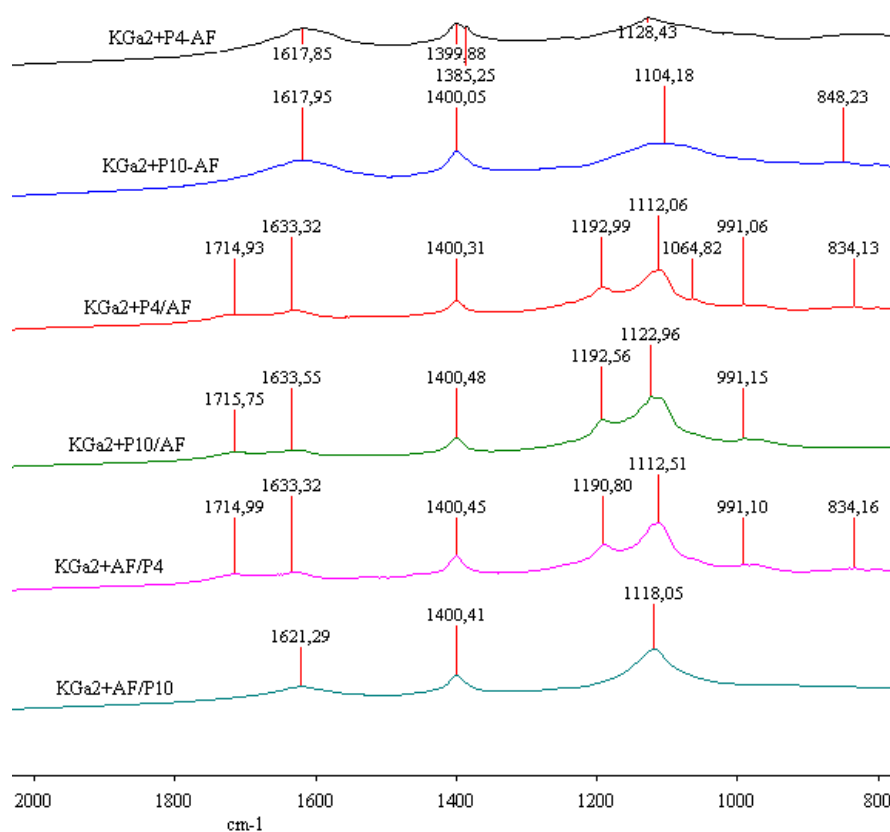


FIGURA 58. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de caulinita natural incubada com fósforo a 10 e 4 mg L⁻¹ e ácido fúlvico (KGa₂+P10-AF e KGa₂+P4-AF respectivamente), primeiramente com fósforo a 10 e 4 mg L⁻¹ (KGa₂+P10/AF e KGa₂+P4/AF respectivamente) e posteriormente ácido fúlvico a 50 mg L⁻¹ e primeiramente com ácido fúlvico a 50 mg L⁻¹ e posteriormente com fósforo a 10 e 4 mg L⁻¹ (KGa₂+AF/P10 e KGa₂+AF/P4 respectivamente). pH de incubação 5,5

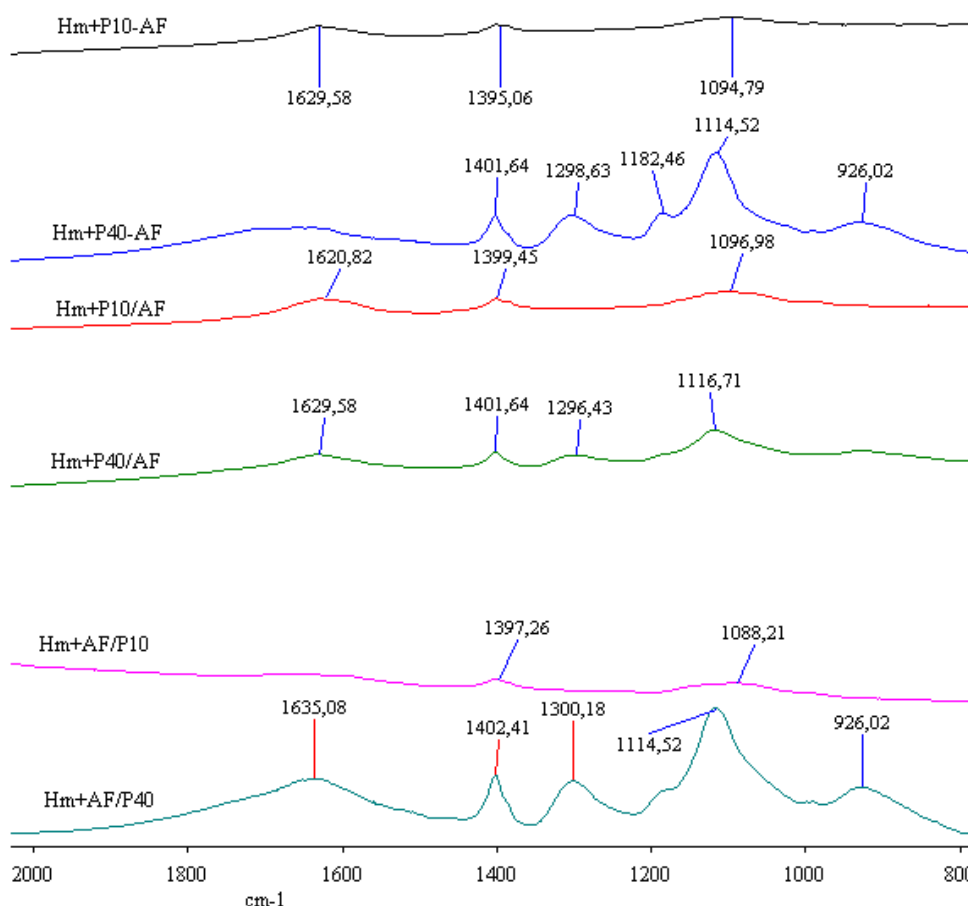


FIGURA 59. Espectros de infravermelho para o sobrenadante de hematita incubada com fósforo a 40 e 10 mg L⁻¹ e ácido fúlvico (Hm+P40-AF e Hm+P10-AF respectivamente), primeiramente com fósforo a 10 e 4 mg L⁻¹ (Hm+P10/AF e Hm+P4/AF respectivamente) e posteriormente ácido fúlvico a 50 mg L⁻¹ e primeiramente com ácido fúlvico a 50 mg L⁻¹ e posteriormente com fósforo a 10 e 4 mg L⁻¹ (Hm+AF/P10 e Hm+AF/P4 respectivamente). pH de incubação 5,5

Os picos referentes ao P incubado isoladamente na KGa₂ e Hm, para os espectros infravermelhos não foram identificados. É provável que os picos dos grupamentos inicialmente presentes nas superfícies desses minerais tenham dificultado tal diagnóstico. No entanto, foi possível constatar espectros de infravermelhos de melhor qualidade quando P foi incubado isoladamente e em alta concentração (Figuras 56 e 57), devido à redução da dupla camada difusa das partículas pelo P. Isso fez com que os picos dos espectros de infravermelho fossem amplificados.

Nas ordens de incubação envolvendo P e AF para KGa₂ e Hm, os estiramentos entre os picos 1600 e 1700 cm⁻¹ devido ao estiramento referentes a ligação formada entre COO⁻ e um metal (Me-OH) em partículas muito pequenas presente no sobrenadante tornam-se mais amplificados, e os espectros mais 'limpos' (menor

quantidade de picos) (Figuras 58 e 59). Isso ocorreu, pelo fato, de que a adição de P e/ou AF suprimiu a dupla camada difusa das partículas concentrando tais grupamentos na superfície, o que permitiu se observar melhor o estiramento ocasionado por COO⁻, corroborando os resultados relatados por CELI et al. (1999).

No caso das frações argilas de LVDf, LVD e Gt não foram observadas diferenças entre os espectro infravermelhos para as condições de incubação de P e AF. Tal fato deve estar relacionado à ausência de partículas no sobrenadante após centrifugação e filtração.

No caso das frações argilas de LVDf e LVD, bem como Gt não foram observadas diferenças entre os espectro infravermelhos para as condições de incubação de P e AF. Tal fato esteve relacionado à ausência de partículas no sobrenadante após centrifugação e filtração.

9.4 Tempo de incubação de (P) e ácido fúlvico (AF) e da concentração de P

Foram realizados testes adicionais envolvendo tempo de incubação de fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) (Quadros 20 ao 21), sendo possível observar aumento da concentração AF em solução após um período de 48 horas de incubação (Quadro 18). A adsorção de P aumentou com o tempo de incubação nos materiais (Quadro 19), e fez com que a dessorção de AF aumentasse (Quadro 20).

QUADRO 18. Determinação da concentração de ácido fúlvico (AF) no sobrenadante após 24 e 48 horas de incubação nos materiais: caulinita natural (KGa₂), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas. A concentração inicial de AF foi de 50 mg L⁻¹

Materiais	AF (mg L ⁻¹)		⁽¹⁾ E ₄ /E ₆	
	24 horas	48 horas	24 horas	48 horas
LVDf	29,69	35,85	13,33	16,00
LVD	29,69	32,77	13,33	11,00
KGa ₂	27,38	26,62	12,33	12,00
Gt	15,08	18,15	10,50	12,50
Hm	16,62	22,76	12,00	10,00

⁽¹⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF; nd: não determinado

QUADRO 19. Fósforo (P) adsorvido incubado em conjunto com ácido fúlvico (AF) nos materiais: caulinita natural (K_{Ga2}), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos, sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD), e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas

Materiais	P ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	
	P+AF	P+AF
	24 h	48 h
LVDf	0,40	0,72
LVD	0,51	0,94
K _{Ga2}	0,36	0,46
Gt	1,52	1,68
Hm	0,91	1,44

** As concentrações iniciais de P e AF nos tubos foram respectivamente 30 e 50 mg L⁻¹

QUADRO 20. Determinação da concentração de ácido fúlvico (AF) no sobrenadante após 24 e 48 horas de incubação com fósforo (P) nos materiais: caulinita natural (K_{Ga2}), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDf) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas. A concentração inicial de P e AF foram respectivamente de 30 e 50 mg L⁻¹

	AF (mg L ⁻¹)	
	P+AF	P+AF
	24 h	48 h
	27,38	39,69
	40,46	41,23
	25,08	27,38
	43,54	49,69
	23,29	26,14

QUADRO 21. Concentração ácido fúlvico (AF) em solução após 24 horas de incubação isolada ou juntamente com fósforo (P) nas suspensões de caulinita natural (K_{Ga2}), frações de argilas extraídas de dois Latossolos Vermelhos sendo um Distroférico (LVDF) e outro Distrófico (LVD) e hematita (Hm) e goethita (Gt) sintéticas

Materiais	Conc. iniciais nos tubos (mg L ⁻¹)	AF (mg L ⁻¹)	⁽¹⁾ E ₄ /E ₆
AF	200 mg L ⁻¹ de AF	-	Média 12,09
LVDf+AF	50 mg L ⁻¹ de AF	29,69	13,33
	10 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	32,77	14,67
LVDf+P+AF	30 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	36,62	12,25
	40 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	38,17	10,75
LVD+AF	50 mg L ⁻¹ de AF	28,92	13,00
	10 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	42,00	11,20
LVD+P+AF	30 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	42,00	11,20
	40 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	43,14	8,76
Gt +AF	50 mg L ⁻¹ de AF	11,48	8,23
	10 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	31,23	8,40
Gt +P+AF	30 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	35,85	12,00
	40 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	40,46	10,80
Hm +AF	50 mg L ⁻¹ de AF	18,93	10,08
	10 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	33,21	10,88
Hm +P+AF	30 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	36,79	9,64
	40 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	26,07	10,25
Materiais	Conc. iniciais nos tubos (mg L ⁻¹)	AF (mg L ⁻¹)	E ₄ /E ₆
KGa ₂ +AF	50 mg L ⁻¹ de AF	24,31	11,00
KGa ₂ +P+AF	4 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	32,77	6,29
KGa ₂ +P+AF	10 mg L ⁻¹ de P e 50 mg L ⁻¹ de AF	28,92	19,50

⁽¹⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF

9.5 Complexo ácido fúlvico-fosfato

Inicialmente hipotetizou-se a formação em solução de um complexo ácido fúlvico-fosfato, como descrito por STEVENSON, (1994). No presente estudo não houve formação de complexos de ácido fúlvico – fósforo em solução visto a recuperação praticamente total de P e AF após agitação por 24 horas em KCl 0,01 mol L⁻¹(Quadro 22).

QUADRO 22. Determinação da concentração de fósforo (P) e ácido fúlvico (AF) em solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após 24 horas variando-se a ordem de aplicação: primeiro P (P/AF), primeiro AF (AF/P) e aplicação em conjunta (P-AF). As concentrações iniciais de P e AF nos tubos foram respectivamente 30 e 50 mg L^{-1}

	P (mg L^{-1})	AF (mg L^{-1})	⁽³⁾ E ₄ /E ₆
P+AF	29,32	46,62	10,33
P-AF	29,08	48,92	10,83
AF-P	29,00	49,42	8,38

⁽³⁾Relação entre as absorvâncias 465 e 665 nm do AF

10 CONCLUSÕES

A adsorção máxima de fósforo (P) na presença de ácido fúlvico (AF) apresenta dinâmica diferente sob baixa e alta concentração de P.

O modelo de Langmuir ajustado às isotermas de adsorção de P na presença de AF foi adequado para a região de baixa concentração de P. Sob altas concentrações de P, o modelo Langmuir não se ajustou às isotermas, devido ao fato, que nessa condição, o P e o AF tenham promovido dispersão e/ou solubilização dos materiais, bem como precipitação com ferro e alumínio.

De maneira geral, o AF foi capaz de reduzir a adsorção de P nos materiais. Em baixas concentrações de P, a máxima adsorção de P (P_{max}) sobre a fração argila do Latossolo Vermelho Distroférico (LVDF) não dependeu da ordem de incubação de P com AF, mas sim, da presença do AF. Para a fração argila do Latossolo Vermelho Distrófico (LVD), as ordens de incubação com P e AF influenciaram a máxima P_{max} .

Em altas concentrações de P, não houve influencia das ordens de incubação de P e AF sobre a adsorção de P na fração argila LVDF. Em altas concentrações de P, a adsorção de P sobre a fração argila do LVD dependeu da sua ordem de incubação com o AF, como ocorrido para baixas concentrações de P.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. The use of potentiometric amalgam electrodes for complexation studies of humic substances. **Química Nova**, 22:661 – 665. 1999
- AFIF, E. BARRÓN, V; TORRENT, J. Organic matter delay but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, 159:207 – 211. 1995
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, De. O. A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a Latossolos Ácricos paulistas. **Scientia Agrícola**, 51: 315 – 320. 1994
- ANAMI, M. H.; SAMPAIO, S. C.; SUSZEK, M.; GOMES, S. D.; QUEIROZ, M. M. F. De. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 12:75-80. 2008
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ V. V. H.; NOVAIS, R. F. Adição de ácido orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27: 1003 – 1011. 2003
- ARAÚJO, M. S. B.; SALCEDO, T. Formas preferenciais de de acumulação de fósforo em solos cultivados com cana – de - açúcar na região Nordeste. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21: 643 - 650. 1997.
- ATKINSON, R. J.; PARFITT, R. L.; SMART, R. St. C. Infrared study of phosphate adsorption on goethite. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, I 70: 1472 – 1479. 1974
- BAHIA FILHO, A. F. C.; VASCONCELOS, C. A.; SANTOS, H. L.; MENDES, J. F.; PITTA, G. V. E.; OLIVEIRA, A. C. Formas de fósforo inorgânico e fósforo “disponível” em um Latossolo Vermelho – Escuro, fertilizado com diferentes fosfatos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 6: 99 – 104. 1982.
- BARROW, N. J. The description of desorption of phosphate from soil. **Journal of Soil Science**, 30: 259 – 270. 1979
- BASTOS, R. S.; MENDONÇA, E. De SÁ.; ALVAREZ, V. V. H.; CORRÊA, M. M. Formação e estabilização de agregados do solo decorrentes da adição de compostos

orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 29: 11 – 20. 2005

BORGGGAARD, O. K. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. **Journal of Soil Science**, 34: 333 – 341. 1983

BRANTLEY, S. L.; MELLOTT, N. P. Surface area and porosity of primary silicate minerals. **American Mineralogist**; 85. 1767-1783. 2000

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. London, Mineralogical Society, 1980. 495p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal Chemistry American Society**, 60: 309 – 319. 1938

BUFFLE, J. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. In: *Conferences proceedings de la commission d Hydrologye Appliquee de l A.G.H.T.M. L Universite d Orsay*, 1970, p.3

BURGESS, C. G. V.; EVERETT, D. H., NUTTALL, S. Adsorption hysteresis in porous materials. **Pure & Appl. Chem.**, 61: 1845 – 1852. 1989

CAMARGO, O. A. De.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 1996. 90p. (**Boletim Técnico n. 106**)

CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O A. Adsorção de fosfatos em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação por superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21: 353 – 360 .1997

CELI, L.; BARBERIS, E.; MARSAN, F. A. Sorption of phosphate on goethite at high concentration. *Soil Sci.*, 165:657 – 664, 2000

CELI, L.; De LUCA, G.; BARBERIS, E. Effects of interaction of organic and inorganic P with ferrihydrite and kaolinite-iron oxide systems on iron release. **Soil Science**, 168: 479 – 488. 2003

CELI, L.; PRESTA, M., AJMONE MARSAN, F.; BARBERIS, E. Effects of pH and electrolyte on inositol hexaphosphate interaction with goethite. **Science Society American Journal**, 65:753-760. 2001

CELI, L.; PRESTA, M., AJMONE MARSAN, F.; BARBERIS, E.. Interaction of inositol hexaphosphate on clays: adsorption and charging phenomena. **Soil Science**, 164:574-585. 1999

- CHEN, J.; BARBER, S. A. Effect of liming and adding phosphate on predicted phosphorus uptake by maize on acid soils of three soil orders. **Soil Science**, 150: 844 – 850. 1990
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provide on the humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science Society American Journal**, 41: 352 – 358. 1977
- CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Colloid and Interface Science**, 298: 602 – 608. 2006
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**. VCH – Verlagsgesellschaft, Weinheim – New York. 1996
- DAVIS, J. A.; GLOOR, R. **Environment Science Technology**, 15:1223-1229. 1981
- ECHEVERRIA, J. C; MORERA, M. T., MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J. J. Characterization of the porous structure of soils : adsorption of nitrogen (77 K) and carbon dioxide (273 K), and mercury porosimetry. **European Journal of Soil Science**, 50: 497-503. 1999
- EMBRAPA. **Manual de análise química do solo, plantas e fertilizantes**. Brasília: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA/CENARGEN), 1999. 390 p.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solos**. 2ed. Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA/CNPS), 1997. 212p.
- EMMETT, P. H.; BRUNAUER, S. **Journal of the American Chemical Society**, 59:1553. 1937
- EVANS, L. T.; RUSSELL, E. W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. **Journal of Soil Science**, 10: 119 – 132. 1959
- FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28: 245 – 257. 2004
- FISONS INSTRUMENTS. **Instruction manual Sorptomatic 1900**. 52p.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O A. De.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, 58: 627 – 646. 2001
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, 72: 37 – 51. 1996

- GABORIAUD, F.; EHRHARDT, Jean-Jacques. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: An experimental and modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 67:967-983. 2003
- GHOSH, C. H.; SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. **Soil Science Society American Proceedings**, 129:266-276. 1980
- GILLMAN, G. P. Influence of organic matter and phosphate content on the point of zero charge of variable charge components in Oxidic soils. Australian **Journal of Soil Research**, 23: 643 – 646. 1986
- GREENLAND, D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clays. **Soil Science**, 111: 34 – 41. 1971
- GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; LENA, J. C. Coagulation/flocculation of suspensions of iron oxide particles by aluminum sulphate. **Química Nova**, 27: 715 – 719. 2004
- HAIR, M. L. Infrared spectra in surface chemistry. New York: Marcel Dekker, 1967. 315p.
- HAYNES, R. J. Lime and phosphate in the soil plant system. **Advances in Agronomy**, 37: 249 – 315. 1984
- HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M. QUIRK, J. P. Anion adsorption by gibbsite and goethite. 1. The role of the proton in determining the adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, 23: 177 – 192. 1972
- HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society American Proceedings**, 31:210-211. 1967
- HOWARD, G. J; MIDGLEY, C. A. **Journal of Applied Polymer Science**, 26:3845. 1981
- HUNTER, J. **Zeta potential in colloid science**. New York, Academic Press, 1981
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N.; GIASSON, E.; SILVA, J. A. L. Cinética da dissolução redutiva da goethita e hematita em solos poligenéticos. **Ciência Rural**, 35:553-561. 2005
- JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L. W. Oxides, hydroxides and aluminosilicates. Section 6-3. Noncrystalline aluminosilicate and hydrous oxides by acid ammonium oxalate in the dark. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Part 1 – Physical and Mineralogical Methods. 2 ed. Agronomy 9: 113 – 118. 1986

- KAISER, K; ZECH, W. Competitive adsorption of dissolved organic matter fractions to soil and related mineral phases. **Soil Science Society American Journal**, 57: 1277 – 1283. 1997
- KIRK, G. J. D. A model of phosphate solubilization by organic anion excretion from plant roots. **European Journal of Soil Science**, 50: 369 – 378. 1999
- KONONOVA, M. M.; **Soil Organic Matter**. Pergamon Press; Oxford 1966; p.75.
- KOSMULSKI, M. pH – dependent surface charging and points of zero charge III. Update. **Journal of Colloids and Interface Science**, 298: 730-741. 2006.
- KRETZSCHMAR, R.; HOLTHOFF, H.; STICHER, H. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: A dynamic light scattering study **Journal of Colloid Interface Science**, 202: 95 – 103. 1998
- LIPPENS, B. C. & De BOER, J. H. Pores systems in catalysts. V. The t-method. **J. Catalysis**, 4:319 – 323, 1965
- LITTLE, L. **Infrared spectra of adsorbed species**. London: Academic Press, 1996. 47p.
- LOPEZ HERNANDEZ, D.; SIEGERT, G.; RODRIGUEZ, J. V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soil. **Soil Science Society American Journal**, 57: 1460 – 1462. 1986
- MacCARTHY, P. The principles of humic substances. **Soil Science**, 166:738-751. 2001
- MAGALHÃES, A. F.; PAGE, A. L. Características das cargas elétricas dos solos da Zona da Mata de Pernambuco. II. Avaliação comparativa entre métodos de determinação. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, 8:179-182. 1984
- MALENGREAU, N., AND G. SPOSITO. Short-time dissolution mechanisms of kaolinitic tropical soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 20:4297-4307. 1997
- MANFREDINI, D.; MELO, S. P.; TOALIARI, J. G.; FERNANDES, R. S.; MONTEIRO, F. A. **Relação silicato – fosfato em um Latossolo Vermelho – amarelo distrófico**. Lages – SC, 2004. Anais...Lages, XXVI Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, 2004. (Documento eletrônico).
- MANIASSO, N.; Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, 24: 87 - 93. 2001
- MARTIN, M. **Modificazione delle proprietà di superficie e dissoluzione di ferridrite purê o associata a caolinite ad opera di differenti frazioni della sostanza orgânica del suolo**. Università degli Studi di Torino. Tese (licenciatura). Torino, 2002. 146 p.

- McCARTY, G. W.; REEVES III, J. B. Development of rapid instrumental methods for measuring soil organic carbon. In: LAL R.. **Assessment methods for soil carbon**. Boca Raton, FL: Lewis Publ; 2001. pp. 371–380.
- McLAUGHLIN, J. R.; RYDEN, J. C.; SYERS, J. K. Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminium – containing components. **Journal of Soil Science**, 32: 365 – 377. 1981
- MENDONÇA, C. C. T. N.; PACCOLA, A. A.; SARGENTELLI, V. Influência do pH na liberação de íons de ferro para solução de solo de um Latossolo Vermelho Escuro tratado com sacarose. **Energia e Agricultura**, 20: 30-40. 2005
- MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NEVES, J. C. L.; DIAS, L. E.; BARROS, N. F. De.; FONTES, R. F.; CANTARUTTI, R. B.; NOVAIS, R. F. De.; ALVAREZ V., V. H. **SOL – 470. Tópicos em fertilidade do solo. I/2001**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa – Departamento de solos. Doc eletrônico.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2ed.: Oxford University Press, New York. 1997. 400p.
- MORAES, S. L. De; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, 27:701-705. 2004
- MORELLI, M; BORTOLUZZI, G. Efeito do humato e do poligalactoronato na sorção de fósforo pelo solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 16: 373 – 377. 1992
- MRESTANI, Y.; NEUBERT, R.; RÜTTINGER, H.'H. Reply to 'Determination of critical micelle concentration and interactions between cephalosporins and charged surfactants'. *Journal of Chromatography*, 868: 317 – 319. 2000.
- NETO, F. C. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.; CORRÊA, M. M.; FILHO, E. I. F.; IBRAIMO, M. M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28: 953 – 964. 2004
- NETO, L. M.; SEGNINI, A.; SMÕES, M. L.; MILORI, D. M. B. P.; SILVA, W. T. L. & PRIMAVERSI, O. Dinâmica e estabilidade da matéria orgânica em área com potencial para seqüestro de carbono no solo. São Carlos, EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 2005. 52p. (**Documentos**, 17).
- NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. **Aspectos físico – químicos envolvidos na fixação do fósforo no solo**. In: V Encontro nacional de rocha fosfática, São Paulo – SP, 1990. Anais... São Paulo, IBRAFOS, 1990, 5ª ed. 364 p.

- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- PARFITT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, 30: 1 – 50. 1978.
- PARFITT, R. L.; FARMER, V.C.; RUSSEL, J. D. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite. **Journal of Soil Science**, 28: 29 – 39. 1977.
- PARFITT, R. L.; FARMER, V.C.; RUSSEL, J. D. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. **Journal of Soil Science**, 28: 297 – 305. 1977 b.
- PARFITT, R. L.; FRASER, A. R.; FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. **Journal of Soil Science**, 28: 289 – 296. 1977 a.
- PARFITT, R. L.; RUSSELL, J. D.; FARMER, V. C. Confirmation of the surface structures of goethite (α -FeOOH) and phosphated goethite. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, 1 72: 1082 – 1087. 1976.
- PARKS, G. A.; BRUYN, P. L. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Science**, 66: 967 – 973. 1962
- PRATI, M. **Adsorbimento di composti contenenti fosforo su ossidi di ferro e di titanio: effetti sulle proprietà di superficie**. Università degli Studi di Torino. Tese (licenciatura). Torino, 2002. 92 p.
- RAHNEMAIE, R.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. VAN. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 293: 312–321. 2006
- RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Proceedings**, 36:587-593, 1972.
- RAKOVAN, J.; BECKER, U.; HOCELLA JUNIOR, M. F. Aspects of goethite surface microtopography, structure, chemistry, and reactivity. **American Mineralogist**, 84:884-894. 1999.
- RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:21-218. 2007.
- RAUEN, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. De SOUZA. Tensoativos de ácidos húmicos de procedências distintas. **Química Nova**, 25:909-913. 2002.

- RESENDE, M; CURI, N., KER, J. C.; REZENDE, S. B. DE. **Mineralogia dos solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2005. 192 p.
- ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologias para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Dissertação (Mestrado). Araraquara, 1998. 125 p.
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, 23: 472-476. 2000
- RUSSELL, J. D. Infrared methods. In: WILSON, M. J. **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**. Ed. New York: Chapman and Hall, 1987. p. 133 - 173
- RYDEN, J. C.; MCLAUGHLIN, J. R.; SYERS, J. K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. **Journal of Soil Science**, 28: 72 – 92. 1977a.
- RYDEN, J. C.; SYERS, J. K. Origen of the labile phosphate pool in soil. **Journal of Soil Science**, 123: 353 – 361. 1977.
- RYDEN, J. C.; SYERS, J. K. Rationalization of ionic strength and cation effects on phosphate sorption by soils. **Journal of Soil Science**, 26: 395 – 406. 1975.
- RYDEN, J. C.; SYERS, J. K.; MCLAUGHLIN, J. R. Effects of ionic strength on chemisorption and potential-determining sorption of phosphate by soils. **Journal of Soil Science**, 28: 62 – 71. 1977b.
- SALAGER, JEAN-LOUIS.; FERNANDEZ, A. **Surfactantes. I. Generalidades. II. Materias primas. Plan piloto en especialidades químicas**. Universidad de Los Andes. Ministerio de Ciencia y Tecnología, Mérida – Venezuela, 2004. 22p.
- SAMSON, S.; EGGLESTON, C. M. **Nonsteady-state dissolution of goethite and hematite in response to pH jumps: the role of adsorbed Fe (III)**. In: Hellmann, R.; Wood, S. A. Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar. The Geochemical Society, 2002 (Special Publication 7)
- SATO, S.; COMEFORD, N. B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian ultisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29: 685 – 694. 2005.
- SCHINITZER, M; KHAN, S. U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. 344p.

- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: HUANG, P. M.; SCHNITZER, M. (Ed.) **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: Soil Science Society American, 1986. p.77-101.
- SCHNITZER, M. Soil organic matter - The next 75 years. **Soil Science**, 151:41-58. 1991
- SCHNITZER, M.; GUPTA, V. C. Determination of acidity in soil organic matter. **Soil Science Society of American Proceedings**, 29:274-277. 1965
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. 1978
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. 2ed. Completely Revised and Extended Edition. New York, Wiley-VCH, 2000. 188p.
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, 130:1-25. 1991
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, 53: 244 – 246. 1973.
- SING, K. S. W.; ROUQUÉROL, J. In: ERTEL, G.; KNOZINGER, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Weinheim: 1997. 427p.
- SING, K.S.W. **Utilisation of adsorption data in the BET region**. In: Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination, p. 25–43. Butterworths, London. 1969.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989. 277p.
- SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. Oxford University Press, New York. 1984, 234p.
- SREE RAMULU, U. S.; PRATT, P. F.; PAGE, A. L. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. **Soil Science Society American Proceedings** 31: 193 – 196. 1967
- STEVENSON, F. J. **Cycles of carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur and micronutrients**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. Wiley-Interscience: New York, 1994.
- STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, 174: 137 – 146. 1998.

- SUMMERS, R. S.; ROBERTS, P. V. Activated carbon adsorption of humic substances, I. Heterodisperse mixtures and desorption. **Journal of Colloid Interface Science**, 122:367-381. 1988.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. New York – NY: Marcel Dekker; 2^a ed., 1993. 360 p.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, 24: 808 – 818. 2001.
- TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil fertility and fertilizers**. New York – NY: Macmillan, 4^aed, 1984. 754 p.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soil with variable and permanent charge minerals: II. Theory. **Soil Science Society American Journal**, 44: 250 – 252. 1980
- VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Dos. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, 62: 111 – 118. 2003.
- VERMEER, A. W. P.; KOOPAL, L. K. Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption. **Langmuir**, 14: 4210 – 4216. 1998
- VIOLANTE, A; GIANFREDA, L. Competition in adsorption between phosphate and oxalate on aluminium hydroxide montmorillonite complex. **Soil Science Society American Journal**, 57: 1235 – 1241. 1993
- WANG, K.; XING, B. Structural and Sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. **Journal of Environmental Quality**, 34:342-349. 2005
- WEIDLER, P. G. BET sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its Influence on the determination of surface area and Porosity. **Journal of Porous Materials**, 4:165 – 169,1997
- XING, B. Sorption of anthropogenic organic compounds by soil organic matter. A mechanistic consideration. **Canadian Journal of Soil Science**, 81:317 – 323. 2001
- YATES, L. M. III; von WANDRUSZKA, R. Effects of pH and Metals on the Surface Tension of Aqueous Humic Materials **Soil Science Society American Journal**, 63:1645-1649. 1999
- ZETA-METER SISTEMA 3.0+. **Potencial Zeta: um curso completo em 5 minutos**. In: www.zeta-meter.com/redchile.pdf - Acesso em 11/04/2006. 12:44

ANEXO

- 1) Volume de gás introduzido nas amostras minerais em pó

$$V_i (\text{cm}^3) = (\text{PW}/760 \text{ mmHg}) * (273/\text{K})$$

V_i : Volume introduzido de N_2 (cm^3); PW : pressão de trabalho (pressão estável na linha durante todo o ciclo da análise); K : temperatura do termostato no gabinete do pistão

- 2) Volume do gás adsorvido por grama de amostra

$$\text{Volume do gás adsorvido (g amostra}^{-1}) = (V_i - V_g) / \text{massa da amostra (g)}$$

V_i : Volume introduzido de N_2 (cm^3); V_g : volume de gás na fase gasosa não adsorvido na amostra: $V_g = P_{eq} * B_u$; P_{eq} : valor de pressão de equilíbrio; B_u : constante da bureta: é calculada na amostra em branco mensurada com He. O ângulo da curva fornecido pelo aparelho (blank slope) é igual a constante da bureta. Se o branco for realizado com o N_2 é preciso fornecer a densidade real da amostra (d), a temperatura do nitrogênio líquido (-195°C) e a massa da amostra (m), pela fórmula: $UB = B_u - m * ((0,359/d)/-195^\circ\text{C})$; 0,359 é a relação entre zero absoluto (273K) e a pressão atmosférica (760 mm Hg)

Nesta etapa da construção das isotermas, plotando-se a pressão relativa (p/p_0) no eixo X e o volume de N_2 no eixo Y, é possível fazer inferência sobre a histerese natural da amostra em função do tipo de poro.

- 3) Volume da monocamada de N_2

Na determinação do volume de N_2 em monocamada foram considerados os dados de adsorção entre as pressões relativas de 0,05 a 0,35, fazendo-se uso da equação de Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T) de 1938, satisfazendo a adsorção física do gás: $p/V(p_0-p) = 1/V_m C + (C-1)p/V_m C p_0$ onde, V é o volume do gás adsorvido para uma pressão p , p_0 é a pressão do vapor de saturação do gás, V_m é o volume do gás requerido para recobrir a parte sólida com apenas uma camada, C é a constante para qualquer

sistema dado e está relacionada com a temperatura de liquificação do gás. O valor de V_m foi encontrado a partir do ângulo e intercepto da parte linear da curva obtida por plotagem $p/V(p_0-p)$ versus p/p_0 .

$$V_m (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = 1/(\text{intercepto} + \text{coeficiente angular})$$

Obteve-se também o parâmetro C de BET, que assume termos entrópicos da equação BET.

$$C = 1 + (\text{coeficiente angular} / \text{intercepto})$$

4) Área superficial específica (S_{BET})

$$S_{\text{BTE}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = V_m * C4$$

V_m ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$): volume de gás despendido para recobrimento da superfície da amostra em monocamada; C4: $0,411 * (C2/C3)^{3/2}$; 0,411 é um fator que inclui o número de Avogrado, o volume ocupado por um mol de gás ($22,414 \text{ cm}^3$) é a área ocupada por uma molécula de N_2 ($1,091 \text{ \AA}$); C2: massa molecular ($28,01 \text{ g mol de N}_2$); C3: densidade líquida ($0,808 \text{ g cm}^{-3}$ de N_2)

5) Volume de microporos (Mic)

O volume de microporos foi considerado o valor de intercepto da equação de regressão da plotagem de $\log n/V_m$ versus $-K \log^2 (p/p_0)$ de acordo com a Dubinin e Raduskevich em 1947, para estimar o volume de microporos em partes de baixa e média pressão nas isotermas de adsorção, onde n é quantidade do gás adsorvido para a pressão relativa (p/p_0); V_m , o monocamada do gás encontrada; K, o constante obtido da amplitude da distribuição Gaussiana do volume de microporos acumulado.

Com os dados da dessorção de N_2 , o aparelho forneceu os valores de volume total de poros (VTP) à pressão relativa de $p/p_0 = 0,99$.

6) Diâmetro de poros (D_p)

Zsigmondy, em 1911, definiu que a condensação capilar de um líquido no poro de um material sólido pode ocorrer a pressões relativas (p/p_0) menores que a unidade, ou

seja, quando a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo for menor que a pressão de saturação do vapor; isto se dá para uma dada temperatura (GREGG e SING, 1982) e o poro atuando como agente nucleador do processo de condensação.

Tal condensação capilar nos poros pode ser utilizada na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa de mesoporos desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin (SING et al., 1985):

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma Mv \cos\theta / RTr_m) \text{ onde,}$$

p = pressão crítica de condensação; γ = tensão superficial do líquido; Mv = volume molar do adsorvato; θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada; r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

Utilizando-se a equação de Kelvin (SING et al., 1985) o diâmetro de poros (D_p) foi calculado utilizando-se o valor de t (espessura estatística da monocamada) para p/p_0 0,90 de acordo com a fórmula, encontrando primeiro o raio do poro (r_p):

$$r_p = (r_k + t) \text{ onde,}$$

t : espessura estatística da monocamada (Å); r_k : calculado da equação de Kelvin com $\gamma = 8,72 \text{ mN m}^{-1}$; Mv : $34,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; T : -195°C , ou seja: $r_k(\text{Å}) = 4,078 / (\log p_0/p)$

O valor da espessura da monocamada de adsorção de N_2 foi determinado pelo método t , conhecido como “ t – plot” segundo GREGG e SING (1982).

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right]^{0,5}$$

onde, p/p_0 é a relação entre a pressão do meio (p) e a pressão da saturação de N_2 à temperatura da análise (-195°C), para o volume de gás despendido para recobrimento da superfície da amostra em monocamada.

Esse método assume que os poros sejam de abertura cilíndrica, com ângulo de contato igual a zero, menisco hemisférico da parede (Figura 21) e o raio de curvatura

médio r_m igual ao raio do poro r_k menos a espessura t do filme formado sobre as paredes do sólido ($r_m = r_k - t$).

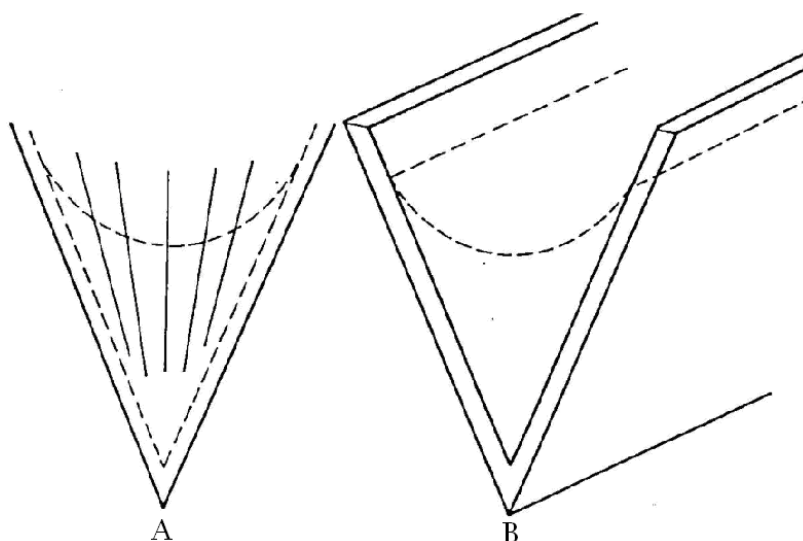


FIGURA 60. Poro de formato cônico (A) com menisco hemisférico e poro de formato de cunha (B) com menisco esférico. Adaptado de GREEG e SING (1982)

A distribuição dos tamanhos dos poros seguiu o modelo de Dollimore-Heal para as classes: microporos: $\phi < 20 \text{ \AA}$, mesoporos: $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ e macroporos: $\phi > 500 \text{ \AA}$, dada pela função dV/dr , sendo dV a variação de volume de poros quando o raio de um poro cilíndrico varia de r a $r - dr$. Nos gráficos de distribuição $dV/$ versus r .