

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR COLÓIDES
INORGÂNICOS EXTRAÍDOS DE DOIS
SOLOS DA AMAZÔNIA**



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA
Vinculada ao Ministério da Agricultura
Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido - CPATU
Belém, PA

MINISTRO DA AGRICULTURA

Nestor Jost

Presidente da EMBRAPA

Eliseu Roberto de Andrade Alves

Diretoria Executiva da EMBRAPA

Ágide Gorgatti Netto	— Diretor
José Prazeres Ramalho de Castro	— Diretor
Raymundo Fonsêca Souza	— Diretor

Chefia do CPATU

Cristo Nazaré Barbosa do Nascimento	— Chefe
José Furlan Júnior	— Chefe Adjunto Técnico
José de Brito Lourenço Junior	— Chefe Adjunto Administrativo

ISSN 0100-8102

BOLETIM DE PESQUISA Nº 60

Maio, 1984

**SORÇÃO DE FÓSFORO POR COLÓIDES INORGÂNICOS EXTRAÍDOS
DE DOIS SOLOS DA AMAZÔNIA**

**Maria Regina Freire Möller
Egon Klant**



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária — EMBRAPA
Vinculada ao Ministério da Agricultura
Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido — CPATU
Belém, PA

Exemplares desta publicação podem ser solicitados à
EMBRAPA-CPATU

Trav. Dr. Enéas Pinheiro s/nº
Caixa Postal, 48
66.000 - Belém, PA
Telex : (091) 1210

Tiragem : 1.000 exemplares

Comitê de Publicações : José Furlan Júnior — Presidente
Mário Dantas
Alfredo Kingo Oyama Homma
Paulo Choji Kitamura
Nazira Leite Nassar
Emanuel Adilson Souza Serrão
Luiz Octávio Danin de Moura Carvalho
Maria de Lourdes Reis Duarte
Emmanuel de Souza Cruz
José Natalino Macedo Silva
Ruth de Fátima Rendeiro Palheta

Möller, Maria Regina Freire

Sorção de fósforo por colóides inorgânicos extraídos de dois solos da Amazônia, por Maria Regina Freire Möller e Egon Klant. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1984.

16 p. ilustr. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de Pesquisa, 60).

1. Solo-Sorção-Fósforo-Brasil-Amazônia. 2. Colóide. 3. Mineralogia determinativa. I. Klant, Egon. II. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, Belém, PA. III. Título. IV. Série.

CDD: 549.27

S U M Á R I O

INTRODUÇÃO	6
MATERIAL E MÉTODOS	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
CONCLUSÕES	15
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

MÖLLER, M.A.F. & ALAÏT, E. Sorção de fósforo por colóides inorgânicos extraídos de dois solos da Amazônia. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1984. 16p. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de Pesquisa, 60).

ERRATA & CORRIGENDA

P:	parágrafo	linha	onde se lê	leia-se
5	título em inglês	primeira	inorganica	inorganico
13	segundo	quinta e oitava	no entanto as fotografias...	no entanto, vaporizar e analisar re- gra...

SORÇÃO DE FÓSFORO POR COLÓIDES INORGÂNICOS EXTRAÍDOS DE DOIS SOLOS DA AMAZÔNIA

**Maria Regina Freire Möller¹
Egon Klant²**

RESUMO: Foram efetuadas sorções de fósforo em óxidos de ferro e em caulinitas extraídas dos horizontes Ap de um Podzólico Vermelho-Amarelo e de uma Terra Roxa Estruturada da região amazônica. Os óxidos de ferro extraídos da Terra Roxa Estruturada e do Podzólico Vermelho-Amarelo apresentaram, respectivamente, as sorções máxima de 4.300 μg de P/g e, 2.900 μg de P/g, que foram maiores no primeiro, provavelmente devido à maior substituição isomórfica do ferro pelo alumínio nos óxidos. Para as frações caulínicas dos mesmos solos, as sorções máximas encontradas foram, respectivamente, 560 μg de P/g e 280 μg de P/g, associadas à perfeição e ao tamanho dos cristais do mineral, como resultante do teor de óxidos de ferro do solo.

Termos para indexação: argilo minerais, sorção de fósforo e solos da Amazônia.

P SORPTION BY INORGANIC COLOIDS EXTRACTED FROM TWO AMAZON SOILS

ABSTRACT: Phosphate sorption studies were carried out on iron oxides and kaolinite extracted from Ap horizons of a Red Yellow Podzolic soil and Structured "Terra Roxa" of Amazon Region. The iron oxides extracted from structured Terra Roxa and Red Yellow Podzolic Soils sorpted respectively 4.300 and 2.900 μg of P/g. The higher phosphate sorption of iron oxides of the Structured "Terra Roxa" probably is related to their higher isomorphous substitution of Fe by Al. The kaolinite of the Structured "Terra Roxa", sorbed 560 μg of P/g and that of Red Yellow Podzolic Soil, 280 μg of P/g. The higher P sorption of the kaolinite of the first soil must be related to its cristal perfection and size, as resulted from the iron oxides content of the soils.

Index terms: clay minerals, phosphate sorption and amazon soils.

¹ Quím. Ind., M. Sc. EMBRAPA-CPATU. Caixa Postal, 48. CEP 66.000. Belém, PA.

² Eng. Agr. PhD. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Caixa Postal, 48 CEP 90.000. Porto Alegre, RS.

INTRODUÇÃO

Os minerais coloidais vêm sendo apontados como grandes responsáveis pela sorção de fósforo nos solos, encontrando-se altas correlações entre este fenômeno e o teor de argila, de Feo, Fed e tipo de mineral coloidal silicatado predominante na fração argila (Evans & Smile 1976, Bajwa 1981 e Sing et al. 1983).

A maior ou menor eficiência de um colóide inorgânico sorver fósforo, depende da temperatura, tempo de contacto, concentração iônica da solução e do fósforo, pH do meio e, também de algumas propriedades dos minerais que se inter-relacionam (Bache 1964, Cabrera et al. 1977 e Parfitt 1978).

Dentre as propriedades mineralógicas são consideradas as mais importantes no fenômeno quantitativo da sorção, os tipos, cargas e quantidade dos sítios expostos. Os tipos de sítios, basicamente função do tipo de mineral e do arranjo estrutural do mesmo, que expõe faces, onde predominam sítios potencialmente diferentes (Parfitt 1978), cuja carga será determinada pelo pH do ponto de carga zero (pcz) do mineral e o pH do meio e, sua quantidade condicionada ao grau de cristalinidade do mineral.

Nos solos bem drenados da Amazônia, encontram-se, freqüentemente, frações coloidais inorgânicas constituídas essencialmente de filossilicatos 1:1, caulinitas e óxidos de ferro, principalmente hematita e goethita.

Estes minerais, que de certa forma se assemelham por terem nas suas superfícies sítios potenciais dependentes de pH, para a sorção de fósforo, diferem quanto seus pcz e estruturas, o que, por certo, determinará cargas e tipos de sítios peculiares a cada um deles.

Dentre os dois minerais de ferro, hematita e goethita, o último tem uma estrutura mais propícia à sorção do fósforo. No entanto, parece que a quantidade de anions sorvida por eles sofre maior influência das suas áreas superficiais específicas (ASE) do que das diferenças estruturais e de composições (Schwetmann & Taylor 1977).

Bighan et al. (1978), embora tenham encontrado maior sorção de fósforo em argilas amarelas, goethíticas, não descartam a importância da ASE que, para um mesmo mineral é mais importante do que o pH (Bache 1964) determinante da carga dos sítios.

Comparações de eficiências de sorção de fósforo têm mostrado que a caulinita padrão, bem cristalizada, é pouco efetiva (Diez 1980), enquanto aquelas extraídas dos solos, com menor cristalinidade, são bem mais eficientes (Bajwa 1981). Este fato, por certo, deve-se, a peculiaridade dos sítios potenciais das caulinitas, citado anteriormente. Portanto, dentre todas as características mineralógicas, a quantidade dos sítios expostos nas superfícies das caulinitas e dos minerais de ferro parece ser o fator mais importante no estabelecimento da sorção máxima de fósforo.

A quantidade de sítios expostos de um mineral tem sido avaliada indiretamente pela sua ASE. No entanto, esta medida, nos óxidos de ferro, parece ser diretamente proporcional à substituição isomórfica do ferro pelo alumínio (Norish & Taylor 1961), enquanto, na caulinita, a quantidade de óxidos de ferro presente pode ser um condicionante do tamanho das partículas.

Neste trabalho foram feitos testes de sorção de fósforo em frações coloidais essencialmente compostas de caulinitas ou óxidos, extraídos de dois solos da região amazônica, para o estabelecimento das suas eficiências na sorção do fósforo.

MATERIAL E MÉTODOS

A caulinita e os óxidos de ferro utilizados nos ensaios de sorção de fósforo foram separados dos horizontes Ap de dois solos da Amazônia, coletados em campos experimentais da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), sendo um Podzólico Vermelho-Amarelo (PV) do município de Capitão-Poço e uma Terra Roxa Estruturada (TE) do município de Altamira, ambos no Estado do Pará (Fig. 1).

Inicialmente, a fração argila foi extraída da fração <2,0 mm destes solos, por sedimentação natural (Jackson 1956), após prévia remoção da matéria orgânica pela H_2O_2 10% a quente.

Em uma parte da fração argila assim obtida, foram feitas concentrações de caulinita pelo citrato-ditionito-bicarbonato (Mehra & Jackson 1959), tendo-se determinado, nos extratos, o ferro e o alumínio, respectivamente, pela orto-fenatrolina e aluminion. Em outra porção da fração argila, concentraram-se os óxidos de ferro pelo tratamento com NaOH 5N (Norish & Taylor 1961).

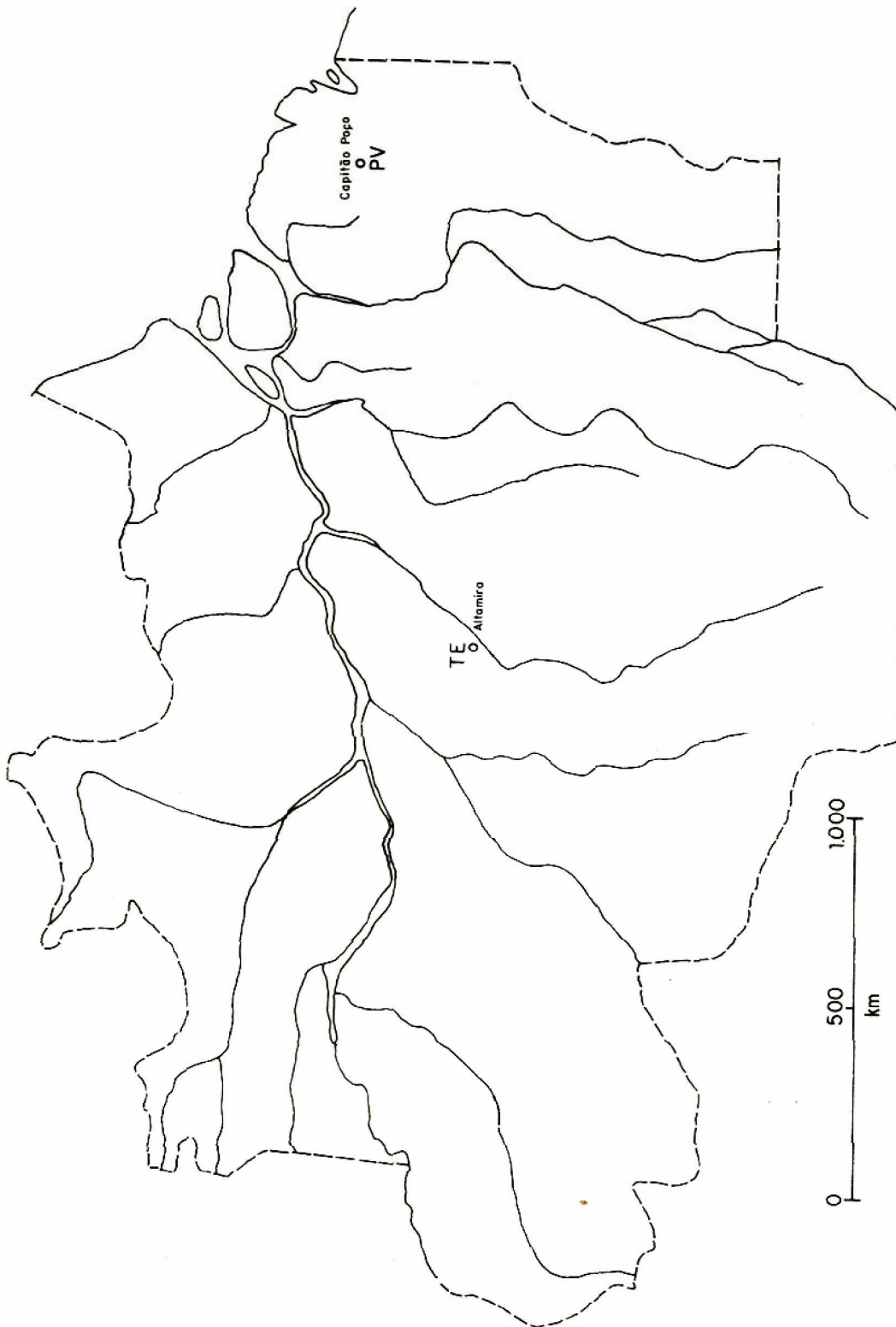


FIG. 1 — Mapa de localização das amostras.

Após estes tratamentos, os resíduos constituídos pelas diferentes frações mineralógicas sofreram lavagens com metanol e acetona, secagem a 40°C e peneiramento, através de malha de 270 mesh.

Os componentes cristalinos das frações foram então caracterizados por difratometria de raios X, utilizando-se lâminas com as amostras em pó, radiações Co-K α , filtro de ferro, sistema de fendas do goniômetro DS 1 $^\circ$, RS 0,30 mm, SS 1 $^\circ$, variação do ângulo 2 θ de 1 $^\circ$ /min., corrente do tubo de 30 KV e 15mA, nas escalas de 1.000 e 2.000 cps.

Os ensaios de sorção de fósforo foram feitos com suspensões de 1g de caulinita ou óxidos de ferro, em 50ml de solução 0,1N de KCl, contendo concentrações de fósforo (KH $_2$ PO $_4$) que variaram de 10 a 100 ppm, tendo-se ajustado o pH inicial das soluções a 6,0. Os sistemas foram arrolhados e agitados continuamente por 48 horas, à temperatura de 25°C. Decorrido este período, o material foi centrifugado, tendo sido determinado o fósforo do sobrenadante, pelo azul de molibdênio.

Foi considerado fósforo sorvido a diferença entre o fósforo adicionado e o remanescente na solução, após 48 horas. Com os valores de fósforo adicionado, sorvido e na solução de equilíbrio, calculou-se a sorção máxima pela equação de Langmuir (Parfitt 1978).

Fotografias de microscópio eletrônico foram obtidas nas amostras da fração argila dos solos estudados, em aparelho JÉOL JEM 100B com aceleração de 80.000 V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sorção de fósforo nos óxidos de ferro. A cor dos óxidos de ferro concentrados a partir das argilas do PV e da TE, respectivamente, bruno amarelado e vermelho-escuro, sugerem a presença de goethita (Gt) no PV e hematita (Hm) na TE. Isto foi posteriormente confirmado pelos valores relativos de Hm (Tabela 1).

Os difratogramas das argilas tratadas com NaOH 5N (Fig. 2), também mostram predominâncias de Gt no PV e de Hm na TE. A Gt representada pelas difrações de 4,18 Å (110), 2,69 Å (130), 2,58 Å (021), 2,45 Å (111), 2,25 Å (121); 2,19 Å (140) e a Hm, pelas difrações de 3,66 Å (012), 2,69 Å (104), 2,51 Å (110), 1,84 Å (024).

TABELA 1. Características dos óxidos de ferro extraídos do PV e da TE.

SOLO	COR		SECA	• Fe ₂ O ₃	B** Hm/Hm+Gt	***		Fed/Fed+Ald
	ÚMIDA					AxB	Xm	
PV	10YR 5/4	10YR 5,5/6		5,98	0,29	1,73	2.900	0,75
TE	10R 3,5/3	2,5R 3/6		20,45	0,56	11,45	4.300	0,63

* Ferro extraído da fração argila com citrato-ditionito-bicarbonato.

** Relação entre as difrações Hm(110)/Hm (110) + Gt (110).

*** Valor relativo de Hm na fração argila.

Xm Sorção máxima de fósforo, calculada pela equação de Langmuir.

Nestes difratogramas, também se observa a difração do quartzo 3,35 Å (101) e do anatásio, 3,52 Å (101), 2,38 Å (004) e 1,89 Å (200) que foram considerados contaminantes não interferentes na sorção do fósforo. O primeiro, pela pequena quantidade presente, estimado pela intensidade do pico de 3,35 Å (101) e, a ausência de carga superficial. O segundo, por serem raras as associações entre o titânio e o fósforo, a menos que ambos estejam em solução (Hutton 1977). Isto é pouco provável de ocorrer pois o anatásio (13° na escala de intemperismo de Jackson & Sherman 1953) mantém somente cerca de 0,03 ppm de titânio na solução do solo.

A sorção máxima de fósforo nos óxidos de ferro da TE (considerando-se a concentração de 100%), foi sensivelmente superior à sorção dos óxidos de ferro do PV (Tabela 1). Como no decorrer das reações de sorção, foram controladas no laboratório as variáveis independentes aos minerais, as diferenças entre as sorções máximas de fósforo podem ser inferidas às proporções de Gt e Hm nos óxidos de ferro, suas propriedades (estrutura, tipo, quantidade e carga dos sítios) e a diferentes concentrações de óxidos nas amostras, após o tratamento NaCH 5N.

Analisando-se os dois óxidos de ferro quanto à estrutura, observou-se que a Gt, com estrutura mais aberta, favorece mais a sorção. Este fato no entanto, parece não ter sido marcante, pois os óxidos do PV, com maior concentração de Gt, sorveram cerca de 1,5 vezes menos fósforo do que aquela extraída da TE, que é predominantemente hamatítica (Tabela 1).

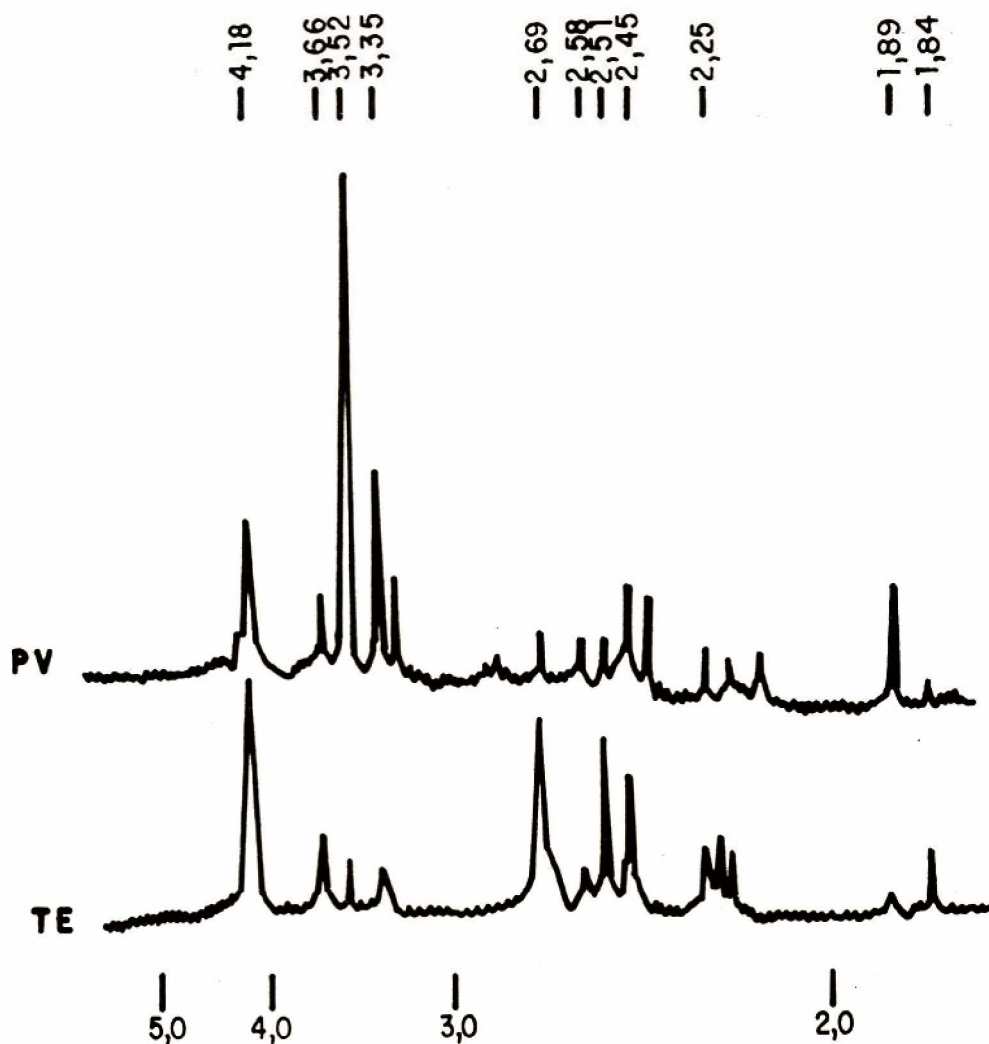


FIG. 2 — Difractogramas de raios X de lâminas de pó, das frações 2μ , tratadas com NaOH 5N.

Além da estrutura, a carga e os tipos dos sítios expostos nas superfícies de contacto sólido x solução, devem ter influenciado pouco a sorção final do fósforo, já que, no decorrer dos ensaios, o pH da solução foi mantido abaixo do p_{cz} dos óxidos envolvidos, que em solução também apresentam sítios com comportamento muito semelhante (Schwertmann & Taylor 1977).

A quantidade dos sítios, função do grau de cristalinidade e tamanho das partículas, parece ter sido o fator predominante na sorção do fósforo, o que está de acordo com Bache (1964). Em-

bora não tenham sido feitas medições das áreas superficiais específicas (ASE) dos óxidos de ferro, há maior substituição isomórfica do ferro pelo alumínio nos óxidos da TE (menor tamanho das partículas, conforme observaram Norrish & Taylor (1961) nas goethitas). Altos níveis de substituição isomórficas nos óxidos de ferro da região amazônica e hematita com tamanho reduzido, também foram mostrados anteriormente por Kitagawa (1983).

Para testar o efeito das concentrações de óxidos, obtidas pelo tratamento com NaOH 5N, posteriormente foram recalculados os valores das sorções, encontrando-se um deslocamento de ambos os valores, para níveis superiores, sem contudo ter havido inversão de posições.

Os resultados aqui obtidos, aparentemente, estão em desacordo com aqueles de Bighan et al. (1978). Eles encontraram maior sorção de fósforo nas argilas amarelas. No entanto, enfatizam que nestas argilas, a ASE foi superior às demais, daí provavelmente a discrepância de dados entre os dois trabalhos.

Um outro aspecto do fenômeno da sorção do fósforo nos óxidos pode ser avaliado pelas curvas obtidas entre o fósforo adicionado e o sorvido (Fig. 3).

Na Fig. 3, nota-se que até o nível de 1.600 ppm de fósforo adicionado (≈ 3.200 kg/ha), há sorção completa de anion pelos óxidos extraídos da TE, enquanto os óxidos extraídos do PV mantêm cerca de 300 ppm, no mesmo nível, o que só é alcançado pelos primeiros, mediante a aplicação de 3.600 ppm de fósforo (≈ 7.200 kg/ha). No entanto, este efeito no solo deve ser minimizado pela diluição dos óxidos por outros componentes minerais e orgânicos. Vale salientar também, que o fósforo sorvido não é necessariamente não disponível para as plantas e além disso, a adubação do solo não é feita com fósforo solubilizado.

Sorção de fósforo na caulinita — As frações coloidais silicatadas extraídas dos dois solos são essencialmente cauliniticas, mas apresentaram diferentes sorções máximas de P. Enquanto a caulinita extraída de PV sorveu 280 μg de P/g, aquela extraída da TE, sorveu 560 μg de P/g.

Como nas sorções anteriormente mostradas, as variáveis independentes ao mineral foram controladas no laboratório e, neste caso específico, os minerais envolvidos pertencem à mesma família, portanto com estruturas iguais.

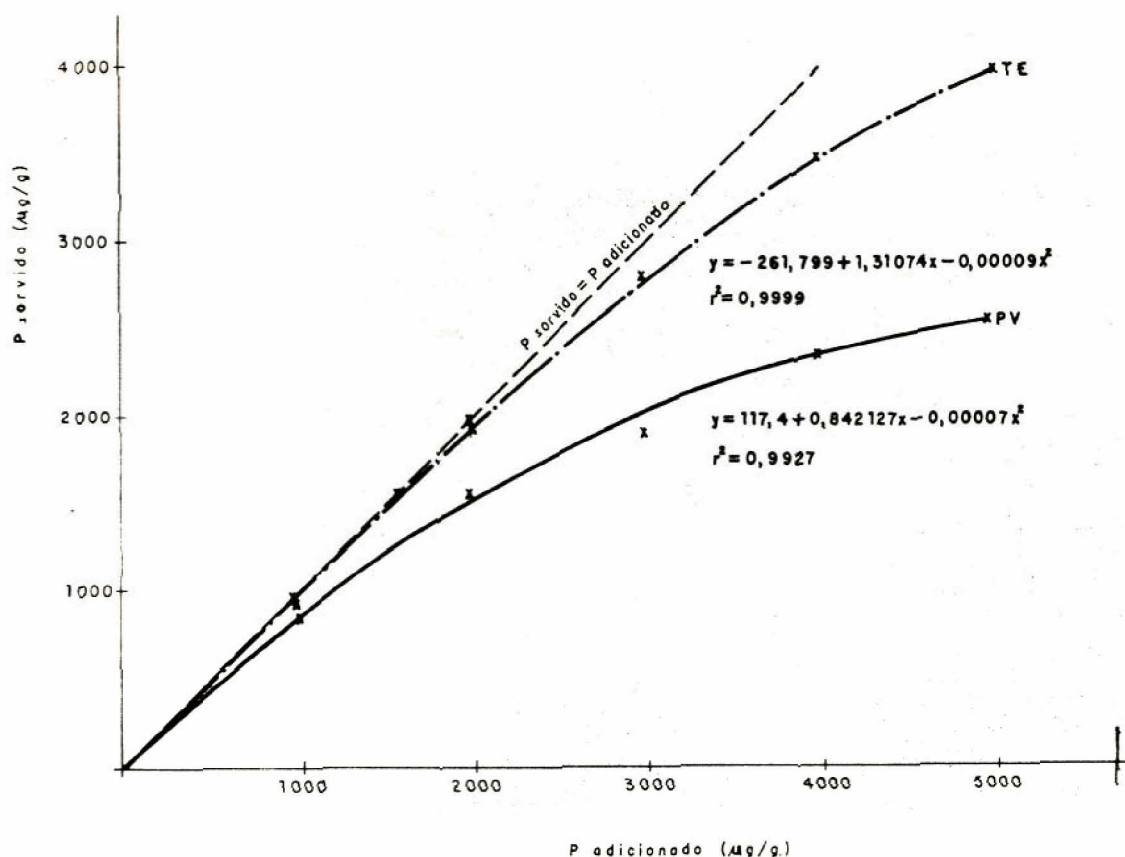


FIG. 3 — Correlação entre o fósforo adicionado e o fósforo sorvido pelas trações $<2\mu$ da TE e do PV, tratadas com NaCH 5N.

Os minerais cauliníticos, com pequena substituição isomórfica, não permitem o surgimento significativo de cargas permanentes e têm sua reatividade associada às cargas superficiais, embora reconheça-se uma certa polaridade estrutural. Assim, quanto maior o tamanho do cristal da caulinita, espera-se menor reatividade. Isto pode ter sido a causa da baixa sorção de fósforo encontrada por Diez (1980) em caulinita padrão, se comparada com aquela encontrada por Bajwa (1981) em caulinita separada do solo.

Na região amazônica, Kitagawa & Möller (1980) encontraram que a desordem cristalina das caulinitas dos solos aumenta com o teor de óxidos de ferro dos mesmos, o que poderia explicar a presença de caulinita tipo "fire clay" (Foto 1) na TE e de caulinita bem mais ordenada no PV (Foto 2). No entanto, as fotografias de microscopia eletrônica obtidas mostraram uma caulinita bem mais ordenada sob o aspecto de cristalinidade na TE que no PV. Assim sendo, parece não ser regra geral para a região, associar-se a

desordem da caulinita com o teor de ferro dos solos (Möller & Araki 1984).

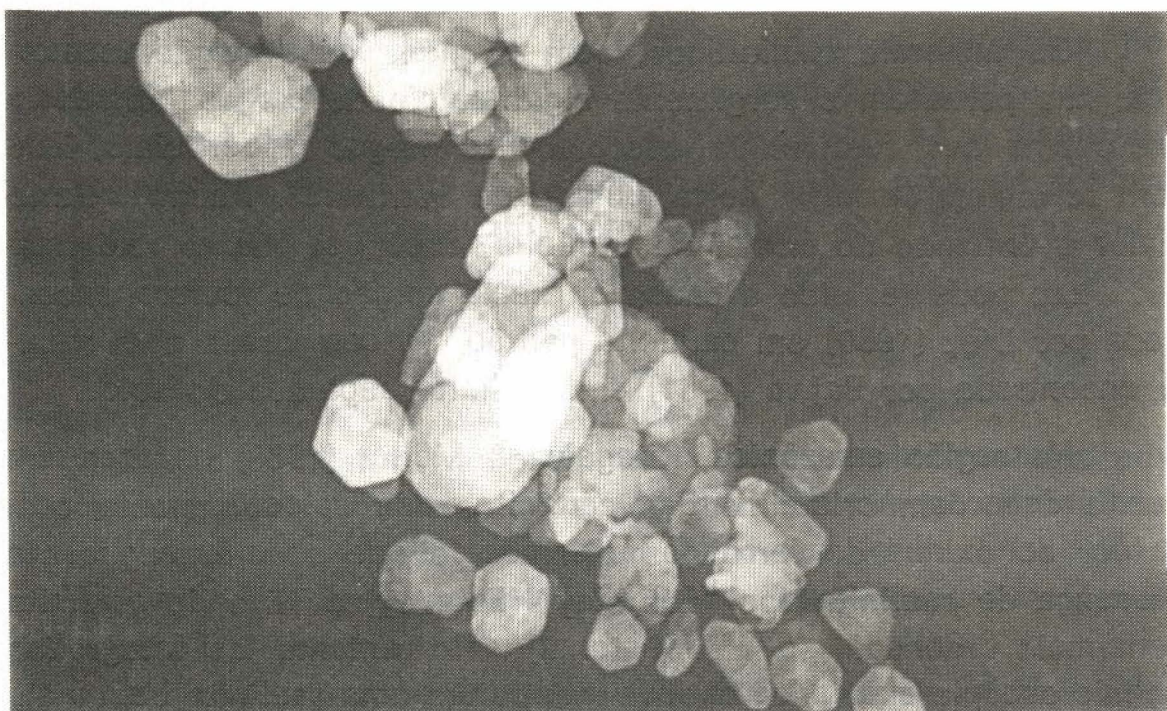
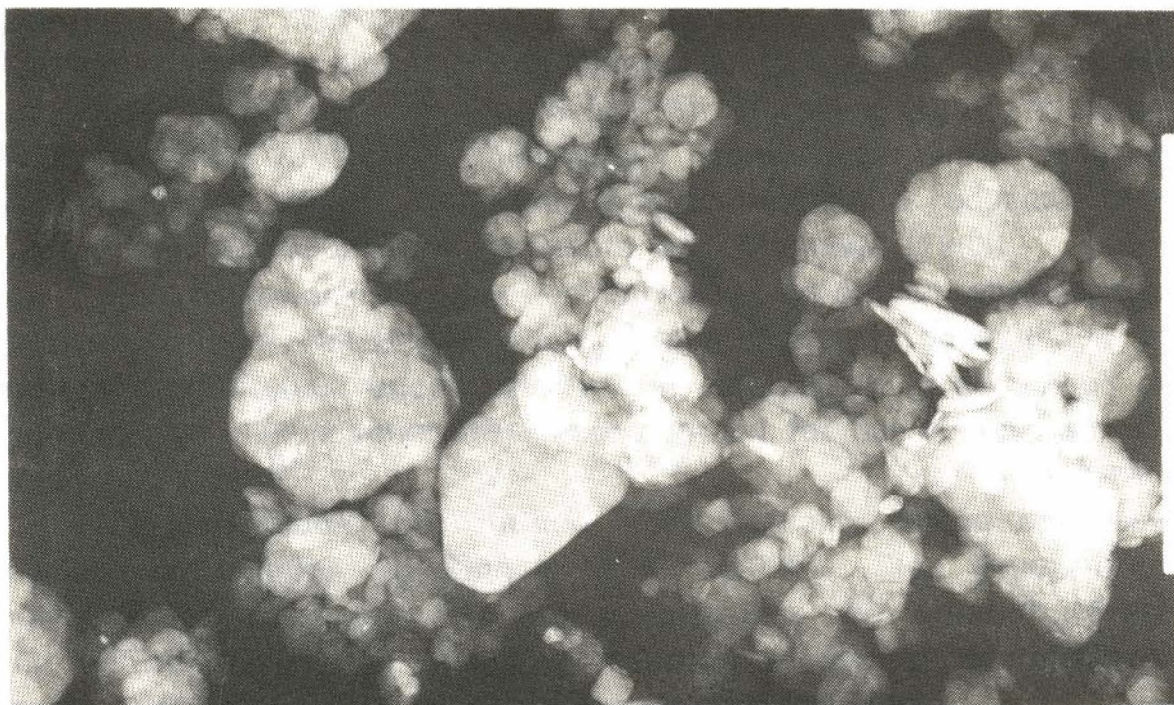


FIG. 4 — Fotografias obtidas em microscópio eletrônico das frações 2μ deferradas: a) TE e b) PV.

CONCLUSÕES

Dentre os minerais coloidais de ferro encontrados abundantemente nos solos da região, hematitas e goethitas, os primeiros apresentam maior sorção de fósforo, condicionado à quantidade de sítios potenciais expostos.

As caulinitas, também com diferentes comportamentos frente ao fósforo, têm sua reatividade associada à cristalinidade, condicionante do tamanho de suas partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACHE, B.W. Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between and hydrous oxides. **J. Soil.**, 15:110-6, 1964.
- BAJWA, M.I. Soil clay mineralogies in relation to fertility management: effect of soil clay mineral composition on phosphorus fixation under conditions of wetland rice culture. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 12:475-82, 1981.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. & BOWEN, L.H. Iron oxide mineralogy of well-drained and oxisols. II. Influence on color, surface, area, and phosphate retention. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 42:825-30, 1978.
- CAMBRERA, F.; ARAMBARRI, P. & MADRID, L. Isotermas de adsorción y cinética de la adsorción de fosfato sobre óxidos de hierro, aluminio, cromo, manganeso y titanio. **An. Edaf. Agrobiol.**, 36:847-58, 1977.
- DIEZ, J.A. The effect of different types of clay over dynamic of P in soil. **Agrochimica**, 24:353-60, 1980.
- EVANS, L.J. & SMILLIE, G.W. Extractable iron and aluminium and their relationship to phosphate retention in Irish soils. **J. Agric. Res.**, 15:65-73, 1976.
- HUTTON, J.T. Titanium and zirconium minerals. In: DIXON, J.B. ed. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, 1977. p.673-88.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis; advanced course**. Madison, University of Wisconsin. Department of Soils, 1956. 991p.
- JACKSON, M.L. & SHERMAN, G.D. Chemical weathering of minerals in soil. **Adv. Agron.**, 5:219-318, 1953.
- KITAGAWA, Y. Goethite and hematite in some soils from the amazon regions. **Soil Sci. Plant Nutr.**, 29(2):209-17, 1983.
- KITAGAWA, Y. & MÖLLER, M.R.F. Kaolin minerals in the amazon soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**, 26:255-69, 1980.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soil and clays by dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, 7:317-27, 1959.
- MÖLLER, M.R.F. & ARAKI, S. **Intersalação de caulinitas separadas de latossolos**. Belém, EMBRAPA-CPATU, 1984. (em fase de publicação).

- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **J. Soil Sci.**, **12**:294-306, 1961.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Adv. in Agron.**, **30**:1-50, 1978.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. ed. **Minerals in soil environment**. Madison, Soil Science Society of America, 1977. p.145-80.
- SINGH, R.; MÖLLER, M.R.F. & FERREIRA, W. de A. Características da sorção de fósforo relacionadas com propriedades selecionadas de solos dos trópicos úmidos da Amazônia. **R. Bras. Ci. Solo**, **7**:233-41, 1983.